This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX HE1X T

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
C. A. LOBRY DE BRUYN, L. HENRY et W. SPRING

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN
W. STORTENBEKER, H. C. WIND, E. BOURGEOIS,
P. HENRY, A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XVII
(2e Série T. II.)

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Éditeur.
1898.

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE
MAY 16 1917
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur divers composés nitrés aliphatiques,

PAR *M.* L. HENRY.

I. — Sur le nitro-éthanol bi-primaire.

$$(NO_2)H_2C - CH_2(OH).$$

Le plus simple parmi les nitro-alcools polycarbonés est l'alcool nitro-éthylique $(NO_2)CH_2-CH_2(OH)$, ou nitro-éthanol 1. 2. On devine toute son importance au point de vue de la question générale de l'influence du radical $-NO_2$ sur l'intensité du caractère alcool.

Après avoir fait connaître son homologue immédiatement supérieur, l'alcool nitro-propylique bi-primaire $(NO_2)CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ [1]) ou nitro-propanol 1. 3, je devais naturellement tenir à appeler à l'existence le composé correspondant en C_2, l'alcool nitro-éthylique $(NO_2)CH_2-CH_2(OH)$.

J'ai vainement tenté de l'obtenir par la condensation incomplète du méthanal avec le nitro-méthane.

$$H_3C-HO_2 + H_2C=O = H_2C(NO_2)-CH_2(OH)$$

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXXIII, p. 412 mai 1897.

Digitized by Google

Par là même que, dans ces composés, l'aptitude à la condensation réciproque existe à son maximum de développement, celle-ci se poursuit jusqu'à la fin et il se forme constamment de la glycérine nitro-isobutylique $(NO_2)C-(CH_2-OH)_3$ (fus. 159°) [1]).

Dans ces conditions, j'ai dû recourir à la réaction classique de V. Meyer pour obtenir les dérivés nitrés aliphatiques, et, dans le cas présent, à la réaction de la mono-iodhydrine éthylénique $ICH_2-CH_2(OH)$ sur le nitrite d'argent.

L'expérience a pleinement répondu à mon attente.

La mono-iodhydrine éthylénique [2]) réagit, en effet, très aisément et très nettement sur le nitrite d'argent, soit seule, soit dissoute dans l'eau, l'alcool ou l'éther, en donnant l'alcool nitro éthylique $(NO_2)CH_2-CH_2(OH)$.

J'ai employé de préférence la solution éthérée.

On dissout l'iodhydrine dans trois fois environ son volume d'éther, de manière à baigner complètement le nitrite d'argent et à former une couche liquide au-dessus de celui-ci. On emploie de ce sel, bien pulvérisé, un léger excès et on l'introduit en trois ou quatre fois dans la solution éthérée. Le tout est renfermé dans un ballon muni d'un long tube servant de réfrigérant.

La réaction s'établit dès la température ordinaire et se continue paisiblement ; le liquide se met à bouillir. Il se dégage quelque peu d'oxyde azotique. On a mis en réaction, à diverses reprises, une demi-molécule d'iodhydrine éthylé-

---

[1]) Bull. de l'Acad roy. de Belgique. 3e série. T. XXX, p. 26 et suivantes.

[2]) La mono-iodhydrine éthylénique résulte de l'action de la monochlorhydrine $(HO)CH_2-CH_2Cl$ sur l'iodure de sodium dans l'alcool méthylique. Elle bout, sans décomposition, à 85° sous la pression de 25 m. m.

Voir mon travail dans le Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XVIII, p. 182 (année 1889).

Digitized by Google

nique, soit 86 gr. et 90 gr. de nitrite d'argent (au lieu de 77 gr., quantité théorique).

La réaction dure environ une heure et demie ; on a soin d'agiter de temps à autre ; le nitrite d'argent se transforme successivement, tout en restant pulvérulent, en iodure argentique de couleur jaunâtre ; le liquide éthéré demeure incolore.

On chauffe à la fin pendant quelque temps dans l'eau tiède.

La séparation de la solution éthérée du produit d'avec l'iodure d'argent s'opère aisément par une filtration sous pression raréfiée.

On chasse l'éther et l'on soumet le liquide restant à la distillation dans les mêmes conditions. La plus grande partie se constitue de nitro-éthanol, qui distille régulièrement jusqu'à la fin.

De chaque opération où l'on avait mis en réaction une demi-molécule gramme d'iodhydrine, on retire d'abord 30 gr. de nitro-éthanol bouillant vers 120°, sous la pression de 30 à 35 m. m. Des premières portions obtenues de trois opérations, on a encore retiré 7 gr. de produit. Au total, on a obtenu, pour une molécule et demie d'iodhydrine éthylénique, 97 gr. de produit pur, au lieu de 135 gr. qui représentent la quantité théorique : c'est un rendement de 71 p. 100.

Je reviendrai plus tard sur les produits accessoires de la réaction ; je constaterai seulement, pour le moment, dans les premières portions, l'existence d'un composé acide, formant un sel argentique, cristallisant en petites aiguilles, et d'un liquide insoluble dans l'eau et plus dense que celle-ci.

L'analyse du nitro-éthanol[1]) a fourni les résultats suivants :

---

[1]) Echantillon distillé deux fois et bouillant à 119°—120° sous la pression de 35 m. m.

Digitized by Google

$(HO)CH_2 - CH_2(NO_2)$.		Composition p. 100.	
Calculé		Trouvé	
26.37 p. 100	C_2	26.35	26.24
5.49 »	H_5	5.94	5.70
15.38 »	N	14.74	14.79.

Le nitro-éthanol constitue un liquide quelque peu épais, parfaitement incolore et se maintenant comme tel à la lumière, d'une odeur et d'une saveur piquantes.

Sa densité à 15° est égale à 1.270.

Je ne suis pas parvenu à le congeler ni à le faire cristalliser ; à —80°, dans la neige carbonique éthérée, il est poisseux.

Il bout sans décomposition à 119°—120° sous la pression de 35 m. m. Sous la pression ordinaire, à 765 m. m., il bout à 194°, mais en se décomposant légèrement et en dégageant quelque peu d'oxyde azotique.

Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hoffmann, a été trouvée égale à 3.06.

Substance.	0.0364 gr.
Pression barométrique	763 m. m.
Mercure soulevé	607 m. m.
Tension de la vapeur	156 m. m.
Volume de la vapeur	75.4 c. c.
Température.	185°.

La densité calculée est 3.14.

Le nitro-éthanol brûle vivement, avec une flamme jaunâtre bordée de bleu et de vert, comme les autres alcools nitrés en C_2, C_3, etc.

Il est aisément soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc. Le sulfate sodique le sépare de sa solution aqueuse, sous forme d'une huile surnageante.

Il présente les propriétés des alcools primaires et des dérivés nitrés aliphatiques par les deux groupements carbonés $HO - CH_2$ et $(NO_2)CH_2$ qui en constituent le molécule.

Le développement dans les faits de cette proposition générale fera l'objet d'une communication ultérieure.

Digitized by Google

Il n'est pas inutile de mettre en regard des propriétés du nitro-éthanol 1.2, celles de son homologue immédiatement supérieur, le nitro-propanol 1.3 [1]).

	$(NO_2)CH_2-CH_2(OH)$	$(NO_2)CH_2-CH_2-CH_2(OH)$
Ebullition .	119°—120° à 35 m. m.	138°—140° à 32 m. m.
Densité . .	1.270 à 18°	1.173 à 13°

Les mêmes concordances se constatent entre les éthers chlorhydriques de ces nitro-alcools.

	$(NO_2)CH_2-CH_2Cl$	$(NO_2)CH_2-CH_2-CH_2Cl$
Ebullition .	173°—175° pr. ord.	195°—197° pr. ord.
Densité . .	1.405 à 7°	1.267 à 20°

Le nitro-éthanol n'est pas une individualité chimique complètement inconnue jusqu'ici : il a fait l'objet, depuis plusieurs années, de l'attention des chimistes. En 1889, le principal auteur des nitro-paraffines aliphatiques, Victor Meyer, a publié sur ce composé un grand travail, en collaboration avec M. Robert Demuth [2]).

MM. Meyer et Demuth ont fait réagir, comme je l'ai fait moi-même, l'iodhydrine éthylénique $(HO)CH_2-CH_2I$ sur le nitrite d'argent. Ils ont obtenu un produit huileux liquide renfermant sans doute du nitro-éthanol, comme le prouve l'existence d'un composé sodique et d'un composé cristallin coloré, formé par le chlorure de diazobenzol, mais ils n'ont pas ni jamais eu entre les mains le nitro-éthanol lui-même, à l'état de pureté et comme tel. Du produit expulsé du composé sodique par les acides, pas plus que du produit brut de la réaction, ils ne sont parvenus à retirer par la distillation, sous la pression ordinaire, sous pression raréfiée ou dans le vide, un liquide bouillant à une température constante et susceptible d'être regardé comme un produit défini.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXXIII, p. 412 (1897).

[2]) Liebig's Annalen der Chemie. T. CCLVI, p. 28—49. (1889).

Digitized by Google

J'attribue l'insuccès des essais faits par MM. V. Meyer et Demuth à la mauvaise qualité de la mono-iodhydrine éthylénique employée. Je lis en effet dans leur mémoire qu'ils ont fait usage d'un glycol iodhydrique en quelque sorte brut, parce que l'expérience leur avait appris que sa purification par la distillation dans le vide n'était d'aucun profit [1]).

C'est là une erreur. J'ai moi-même fait connaître, dans le cours de cette même année 1889, la mono-iodhydrine glycolique $I C H_2 — C H_2 (O H)$, qui s'obtient aisément à l'état de pureté et qui distille sans décomposition à 85° sous la pression de 25 m. m. (Voir le travail cité plus haut).

II. — *Sur le nitro-propylène allylique*

$$H_2 C = C H — C H_2 (N O_2).$$

Le nitro-propylène allylique $H_2 C = C H — C H_2 (N O_2)$ a une histoire. S'il fallait la faire, elle consisterait surtout dans le récit des tentatives, infructueuses en général, pour appeler ce corps à l'existence. Je m'en abstiendrai.

Le premier et le dernier travail parus sur ce composé ont pour auteur, V. Meyer, à qui la science est redevable des nitro-paraffines, composés d'un si puissant intérêt. Les premières recherches de V. Meyer sur le nitro-propylène remontent à 1872 [2]); il y est revenu vingt ans après, en 1892, assisté d'un de ses élèves, Paul Askenasy [3]).

Meyer et Askenasy ont fait connaître quelques dérivés bien définis du nitro-propylène qui suffisent à mettre hors de doute son existence, mais la description qu'ils donnent

---

[1]) Loc. cit., p. 29.
[2]) Berichte de Berlin. T. V. p. 1037 (1872).
[3]) Id. T. XXV, p. 1701 (1892).

Digitized by Google

de ce corps lui-même[1]) prouve, à l'évidence qu'ils n'ont pas eu en mains ce composé comme tel et à l'état de pureté.

Et cependant l'iodure et le bromure d'allyle réagissent sur le nitrite argentique avec une violence extrême.

La violence même de la réaction explique son insuccès et sa stérilité ; on doit croire que la plus grande partie du produit est détruite dans les conditions même où il a pris naissance.

J'ai été plus heureux que mes devanciers et je puis faire connaître aujourd'hui le nitro-propylène allylique dans sa forme réelle, et avec l'habitus que lui assigne l'analogie générale des composés allyliques avec les composés propyliques primaires.

Contrairement aux éthers bromhydriques en général, le bromure d'allyle réagit avec violence, même dès la température ordinaire, sur le nitrite d'argent. Afin d'en modérer l'ardeur, on le dilue dans plusieurs fois son volume d'éther ordinaire. On opère dans un appareil à reflux. Il est bon de refroidir de temps en temps, en maintenant pendant quelques instants dans l'eau froide le ballon où se passe l'opération. Il se dégage, comme dans toutes les opérations de ce genre, des vapeurs rutilantes. La réaction dure ordinairement de 1 à $1^1/_2$ heure.

Le liquide éthéré qui demeure incolore est soigneusement séparé à la trompe du bromure d'argent formé.

On en chasse l'éther par une distillation au bain d'eau.

---

[1]) Voici ce qu'on lit (p. 1703):

„Nitro-propylen ist ein dickliches, bräunlich gefärbtes Oel; erstarrt „mit Natriumalkylat zu der charakteristischen Natriumverbindung, „addirt Brom, und polymerisirt sich nach einigen Tagen zu einer „schmierigen schwarzen Masse. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter „schwacher Verpuffung und Verkohlung vollständig und lässt sich „auch in Vacuum — bei 20 m. m. Druck – nicht unzersetzt distilliren. „Fast regelmässig erfolgt bei dem Versuche eine explosionsartige „Zerzetzung."

Digitized by Google

Le liquide restant est soumis à la distillation, avec précaution, soit sous la pression ordinaire ou, ce qui est préférable, sous pression réduite.

Le nitro-propylène allylique formé passe incolore. Le rendement de l'opération est satisfaisant.

Le nitro-propylène allylique constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur piquante, rappelant celle du bromure d'allyle, d'une saveur amère, très piquante.

Sa sensité à 21° est égale à 1.051 [1]).

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Les composés allyliques en général ont à peu de chose près les mêmes points d'ébullition que les composés propyliques primaires correspondants. Le nitro-propane primaire $CH_2 - CH_2 - CH_2 (NO_2)$ bout à 130° et 131° [1]).

Le nitro-propylène allylique $H_2C = CH - CH_2 (NO_2)$ bout sensiblement à la même température 125° à 130°, sous la pression de 760 m. m.; 87° à 89°, sous celle de 180 m. m.

La distillation des parafines nitrées et notamment celle du nitro-propane s'accomplit dans les conditions ordinaires et ne nécessite aucune précaution spéciale. Il n'en est pas de même de celle du nitro-propylène. Sous la pression ordinaire et même sans pression, cette distillation s'accompagne ordinairement à sa fin d'une explosion ; celle-ci arrive immanquablement lorsque, la distillation ayant lieu sous la pression ordinaire, on dépasse quelque peu les environs de 130° ; il est probable que, sous l'action de la chaleur, une partie du produit se polymérise et se décompose ultérieurement d'une manière brusque. J'ai constaté le même fait dans la distillation du dipropargyle sous la pression ordinaire, et même du malonitrile, celui-ci moins violemment.

---

[1]) La densité du bromure d'allyle à 15° est égale à 1.436.

[2]) Voir le mémoire de M. J. Pauwels, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXXIV, No. 9—10, 1897.

Digitized by Google

La densité de la vapeur de ce corps a été trouvé égale à 3.08, selon la méthode de Hoffmann.

Substance	0.0302 gr.
Pression barométrique	756 m.m.
Mercure soulevé	639 m.m.
Tension de la vapeur	117 m.m.
Volume de la vapeur	67 c.c.
Température	100°

La densité calculée est 3.00.

Il n'est pas inutile de rappeler que la densité de la vapeur du bromure d'allyle, dont le poids moléculaire est 121° est égale à 4.18.

L'analyse de ce corps a fourni les chiffres suivants :

		Azote p. 100.	
	Substance.	**Trouvé.**	**Calculé.**
I.	0.2025 gr.	15.76	
			16.09
II.	0.2007 gr.	15.79	

Ce nitro-propylène a fourni avec l'éthylate sodique le composé sodique si caractéristque, signalé antérieurement par V. Meyer.

Naturellement incolore, le nitro-propylène allylique, comme le bromure d'allyle, brunit à la longue quand on le conserve, dans les conditions ordinaires, à la lumière.

Un échantillon préparé dans le courant du mois de mai cette année et absolument incolore, était devenu en août plus ou moins brunâtre, tout en restant liquide et parfaitement mobile.

III. — *Sur les nitro-paraffines chlorées en* C_2 *et en* C_3.

Dérivés en C_2.

A l'éthane H_3C-CH_3 correspondent deux dérivés chloronitrés $H_4C_2 < {Cl \atop NO_2}$:

Digitized by Google

a) Un dérivé aldéhydique 1 — 1 $H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$;

b) Un dérivé bi-primaire 1 — 2 $ClCH_2-CH_2.NO_2$.

A. — Dérivé aldéhydique 1 — 1 $H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$.

Cet éthane chloro-nitré résulte de l'action du chlore sur les sels à métal alcalin du nitro-éthane.

$$H_3C-CH<^{R}_{NO_2} + Cl_2 = CH_3-CH<^{Cl}_{NO_2} + RCl.$$

On dissout le nitro-éthane dans une quantité suffisante, mais sans excès notable, de soude caustique de moyenne concentration. On fait arriver dans le liquide un courant de chlore. Le produit se précipite sous la forme d'une huile insoluble.

Il est aussi fort avantageux d'employer le chlore sous forme de solution dans le tétrachlorure de carbone[1]). On verse dans cette solution, employée en quantité suffisante, par portions successives, la solution alcaline de nitro-éthane. En opérant de cette façon, on est sûr d'être continuellement en présence d'un excès de chlore.

Le tétrachlorure de carbone CCl_4 bout à 75° ; le chloro-nitro-éthane qu'il retient en dissolution bout à une cinquantaine de degrés plus haut. La séparation de ces deux corps est par conséquent aisée.

Un excès de chlore et un excès d'alcali peuvent déterminer la formation, dans ces circonstances, du composé bichloré $H_3C-C<^{Cl_2}_{NN_2}$. L'insolubilité de celui-ci dans les solutions alcalines permet d'en débarrasser aisément et complètement l'éthane mono-chloro-nitré $H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$.

---

[1]) 100 parties de tétrachlorure de carbone CCl_4 dissolvent, à 0° 17 grammes de chlore; à 10° 13 grammes. (Darzens, Comptes rendus 14 mars 1897).

Digitized by Google

L'analyse de l'éthane chloro-nitré a fourni les résultats suivants :

	Substance.	Ag Cl.	Cl p. 100	Chlore calculé.
I . . .	0.2378 gr.	0.3081 gr.	32.06	32.41 [1])
II . . .	0.2835 „	0.2662 „	31.96	

Le chloro-nitro-éthane aldéhydique

$$H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$$

constitue un liquide incolore ou faiblement jaunâtre, d'une odeur et d'une saveur piquantes, insoluble et plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, etc.

Sa densité à 7.5° est égale à 1.247.

Il bout sous la pression de 758 milimètres à 124°—125°, donc sensiblement au même point que le dérivé en C_1 correspondant, le chloro-nitro-méthane $H_2C<^{NO_2}_{Cl}$.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3.63.

Substance	0.0358 gr.
Pression barométrique	761 m. m.
Mercure soulevé	645 m. m.
Tension de la vapeur	118 m. m.
Volume de la vapeur	67 c. c.
Température	100°

La densité calculée est 3.78.

La présence du chaînon $HC<^{Cl}_{NO_2}$ détermine dans le composé deux propriétés :

---

[1]) Il n'a pas été possible d'effecteur d'une manière satisfaisante ces dosages de chlore par la méthode ordinaire de Carius. On a toujours obtenu des chiffres trop faibles pour le chlore. Peut-être ces dérivés chloro-nitrés qui renferment les radicaux Cl et NO_2, voisins l'un de l'autre, forment-ils, dans ces conditions, un oxy-sel chloré d'argent.

Pour arriver à un meilleur résultat, le produit a été chauffé dans un creuset en porcelaine avec un peu de potasse caustique. Il se forme dans ces conditions, du chlorure potassique aux dépens de toute la quantité de chlore. L'analyse se poursuit dans les conditions ordinaires

Digitized by Google

a) Sa solubilité dans les solutions alcalines aqueuses ;

b) Son aptitude à se condenser avec les aldéhydes. Alors que la capacité réactionnelle du nitro-éthane est égale à 2, celle de son dérivé chloré est seulement égale à 1.

Le composé qui résulte de l'addition du méthanal

$$H C_3 - C < \begin{matrix} Cl \\ N O_2 \end{matrix} - C H_2 (O H)$$ [1])

a été décrit antérieurement.

B. — Chloro-nitro-éthané bi-primaire 1-2 $Cl C H_2 - C H_2 (N O_2)$.

Ce corps résulte de la réaction du chloro-iodure d'éthylène $Cl C H_2 - C H_2 I$ sur le nitrite d'argent $Ag N O_2$ [2]).

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXIII, p. 425 (1897).

[2]) Cette réaction a déjà été essayée, il y a vint-cinq ans, par Victor Meyer. Voici, en effet, ce qu'on lit dans son magistral mémoire de 1874, où il fit connaître les nitro-paraffines aliphatiques (Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXI, p. 46):

„So hoffte ich ein günstigeren Erfolg unter Anwendung von Chlor-„iod-äthylen $C_2 H_4 < \begin{matrix} Cl \\ I \end{matrix}$ erwarten zu können; denn da $Ag N O_2$ auf „Chlorüre (wie Chloressig Aether, u. s. w.) nicht einwirkt, so war hier „die Bildung von $C_2 H_4 < \begin{matrix} Cl \\ N O_2 \end{matrix}$ zu erwarten. In der That wirkt Chlor-„iod-äthylen ouf Salpetrigsaures Silber ein und liefert ein stechend „riechendes, Chlor, Iod und Stickstoff enthaltendes Oel, aus welchem, da „es zwischen mehr als 100 Graden völlig inconstant siedete, keine reine „Verbindung erhalten werden könnte."

V. Meyer, en collaboration avec R. Demuth, est revenu plus tard sur ce composé, qu'il a vainement tenté d'obtenir par la réaction du pentachlorure de phosphore sur l'alcool nitro-éthylique $(N O_2) C H_2 - C H_2 (O H)$. (Liebig's Annalen der Chemie, t. CCLVI, p. 39, année 1889). Cette réaction ne lui a fourni qu'un p oduit huileux, à odeur piquante se décomposant totalement à la distillation et ne renfermant que 26.19 p. 100 de chlore au lieu de 32.42 p. 100 qu'exige la formule.

L'insuccès de V. Meyer s'explique tout naturellement, vu qu'il n'a employé pour réaliser cette réaction, ordinairement peu nette, que 1.4 gr. de son alcool nitré.

Digitized by Google

La réaction est moins nette et moins avantageuse que celle du chloro-iodure de triméthylène $ClCH_2 — CH_2 — CH_2I$ que j'ai fait connaître antérieurement [1]).

On chauffe le chloro-iodure d'éthylène, comme tel, — sa solution éthérée ne réagissant pas, — au bain de sable, dans un ballon muni d'un long tube servant de réfrigérant, avec un excès de nitrite d'argent.

Il se dégage quelque peu de vapeurs rutilantes.

Le produit a besoin d'être redistillé à différentes reprises sur du sel argentique, pour le débarrasser totalement du composé iodé.

Il paraît se former, à côté du dérivé nitré $ClH_2C — CH_2(NO_2)$, son isomère le dérivé nitreux $ClH_2C—CH_2(O — NO)$. Les premières portions du produit distillé se constituent en effet d'un liquide d'une odeur fort piquante, bouillant un peu au delà de 100°, vers 115°—125°.

Le rendement de cette opération est peu avantageux.

L'analyse de ce produit, exécuté dans les mêmes conditions que celle de son isomère a fourni les résultats suivants :

	Substance.	AgCl.	Cl p. 100.	Chlore calculé.
I	0.2468 gr.	0.3218 gr.	32.22	32.41
II	0.2626 „	0.3405 „	32.07	

Le chloro-nitro-éthane bi-primaire $CH_2Cl—CH_2(NO_2)$ constitue un liquide incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur piquante au possible, beaucoup plus intense que celle de son isomère aldéhydique.

Il est comme celui-ci insoluble dans l'eau mais soluble, dans l'alcool, l'éther, etc.

Sa densité à 7° est égale à 1.405.

Il bout sous la pression ordinaire à 173°—174°, à 105° sous la pression de 72 m. m.

Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXII, p. 263 (1896).

Digitized by Google

Hoffmann, dans la vapeur de l'alcool amylique, a été trouvée égale à 3.54.

Substance	**0.0410 gr.**
Pression barométrique	**760 m. m.**
Mercure soulevé	**673 m. m.**
Tension de la vapeur	**87 m. m.**
Volume de la vapeur	**115.6 c. c.**
Température.	**130°.**

La densité calculée est 3.78 [1]).

Dérivés en C_3.

Au propane $H_3C-CH_2-CH_3$ correspondent cinq dérivés chloro-nitrés, à savoir :

a) Deux où les radicaux Cl et NO_2 sont fixés sur le même atome de carbone :

1°. Un de genre aldéhydique 1. 1

$$CH_3-CH_2-HC<\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}.$$

2°. Un de genre acétonique 2. 2

$$CH_3-C<\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}-CH_3.$$

b) Deux où ces radicaux sont fixés sur des atomes de carbone voisins 1. 2 :

$$CH_2Cl-CHNO_2-CH_3$$
$$CH_2NO_2-CHCl-CH_3$$

c) Un discontinu, 1. 3, bi-primaire

$$CH_2Cl-CH_2-CH_2NO_2.$$

---

[1]) Le poids moléculaire du chloro-iodure d'éthylène $ClCH_2-CH_2I$ est 190.5, ce qui correspond à une densité de vapeur de 6.92.

Digitized by Google

Tous ces composés sont connus aujourd'hui. On les a obtenus dans des conditions où leur structure s'affirme à l'évidence.

A. — Dérivés primaires secondaires.

J'ai déjà fait connaître le composé nitro 1. chloro 2

$$CH_2(NO_2) — CHCl — CH_3$$

qui résulte de la réaction du pentachlorure de phosphore [1]) sur l'alcool isopropylique mnonitré $H_3C — HC(OH) — CH_2(NO_2)$.

C'est un liquide incolore, d'une faible odeur piquante, insoluble dans l'eau, d'une densité égale à 1.2361 à 15°, bouillant à 172° sous la pression de 749 m. m

Son isomère chloro 1. nitro 2

$$CH_2Cl — CH(NO_2) — CH_3$$

s'obtient dans les mêmes conditions par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool propylique mononitré $H_3C — CH(NO_2) — CH_2(OH)$. Le rendement de cette opération est peu avantageux.

Ce composé est en tous points analogue à son isomère.

C'est aussi un liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur piquante, d'une densité de 1.200 à 180°, bouillant à 170° — 174° sous la pression de 155 m. m., à 94° sous celle de 46 m. m.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

	Substance.	Ag Cl.	Cl p. 100	Chlore calc.
I	0.3234 gr.	0.3723 gr.	28.47	28.75
II	0.2423 „	0.2796 „	28.58	

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXIX, p. 337, et T. XXXII, p. 31.

Digitized by Google

B. — Dérivé discontinu bi-primaire $ClCH_2 — CH_2 — CH_2 (NO_2)$.

J'ai déjà fait connaître ce composé qui résulte de la réaction du chloro-iodure de triméthylène $ClCH_2 — CH_2 — CH_2 I$ sur le nitrite d'argent [1]).

C'est un liquide incolore, à odeur et à saveur piquantes, insoluble dans l'eau, d'une densité de 1.267 à 20°, bouillant à 197° sous la pression ordinaire.

Chauffé en vase clos avec de l'acide HCl de concentration moyenne, quelques fois son volume, il fournit du chlorhydrate d'hydroxylamine $(HO)NH_2HCl$ en cristaux, et de l'acide monochloro-propionique primaire $ClCH_2 — CH_2 — CO_2H$, que l'on peut extraire du liquide restant à l'aide de l'éther. Cet acide se concrète à la longue en aiguilles fusibles à 40°—41°.

C. — Dérivés du genre $\overset{|}{\underset{|}{C}} < \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix}$.

Le dérivé du genre aldéhydique $H_3C—CH_2—CH < \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix}$ 1. 1. a été obtenu par l'un de mes élèves, M. J. Pauwels, S. J., dans les mêmes conditions que le chloro-nitro-éthane $H_3C — CH < \begin{matrix} Cl \\ NO_3 \end{matrix}$, par l'action du chlore sur la solution du nitro-propane primaire $H_3C — CH_2 — CH_2 (NO_2)$ dans les solutions alcalines [2]).

Il est extérieurement analogue à ses congénères. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, d'une densité de

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXXII, p. 263.

[2]) Voir ci-contre.

Digitized by Google

1.205 à 15°. bouillant à 141°—143° sous la pression de 671 m. m.

Le dérivé du genre acétonique $H_3C—C<^{Cl}_{NO_2}—CH_3$ s'obtient dans les mêmes conditions à l'aide du nitro-isopropane $H_3C—CH(NO_2)CH_3$.

On prend des quantités équimoléculaires de nitro-isopropane et de potasse caustique. Dans la solution de celle-ci dans l'eau, on introduit le nitro-isopropane qui s'y dissout et l'on y fait arriver un courant de chlore.

Le chloro-nitro-isopropane se précipite.

Son analyse a donné les résultats suivants :

	Substance.	Ag Cl.	Cl. p. 100	Chlore calc.
I	0.2663 gr.	0.3110 gr.	28.89	28.75.
II	0.2253 „	0.2646 „	29.04	
III	0.2260 „	0.2628 „	28.77	

Le chloro-nitro-isopropane acétonique 2. 2, $CH_3—C<^{Cl}_{NO_2}—CH_3$ constitue un liquide incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur piquante, insoluble et plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, etc.

Sa densité à 16° est égale à 1.179. Il bout sous la pression de 758 m. m. à 133°—134°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4.12.

Substance.	0.0342 gr.
Pression barométrique	758 m. m.
Mercure soulevé	654 m. m.
Tension de la vapeur	104 m. m.
Volume de la vapeur	63.8 c. c.
Température.	100°.

La densité calculée est 4.26.

L'absence d'hydrogène dans le chaînon $>C<^{Cl}_{NO_2}$ chloro-nitré, entraîne l'insolubilité de ce corps dans les solutions des alcalis caustiques et l'absence de pouvoir additionnel aux aldéhydes aliphatiques.

Digitized by Google

Nitro-propane primaire tétrachloré $CCl_3 — CHCl — CH_2 (NO_2)$.

Il résulte de l'action du pentachlorure de phosphore PCl_5 sur l'alcool nitro-isopropylique trichloré [1]).

On emploie ces corps en quantités équimoléculaires et, leur poids moléculaire étant le même, en quantités égales. 60 grammes d'alcool nitro-propylique ont été mis en expérience en une fois. On les dissout dans le chloroforme et l'on fait tomber la solution par portions sur la même quantité de PCl_5. La réaction s'établit dès la température ordinaire, avec un abondant dégagement de HCl. Le PCl_5 disparaît progressivement. On détruit par l'eau l'oxychlorure de phosphore formé. Il reste un liquide jaunâtre dont on chasse le chloroforme par la distillation au bain d'eau.

Le résidu a été soumis à la distillation sous pression raréfiée. Il reste une partie, à froid, constitue une masse poisseuse, formée sans doute d'un mélange de phosphate et de chloro-phosphate de l'alcool nitro-isopropylique trichloré, produits de la réaction sur celui-ci, de l'oxychlorure de phosphore.

La purification du produit ne présente aucune difficulté. On en recueille environ 50 p. 100 de la quantité théorique.

Le nitro-propane primaire tétrachloré $(NO_2) CH_2 — CHCl — CCl_3$ ainsi obtenu constitue un liquide plus ou moins épais, moins mobile que le dérivé monochloré $(NO_2) CH_2 — CHCl — CCl_3$, d'une odeur piquante, sauvage, comme celle de l'alcool lui-même $(NO_2) CH_2 — CHOH — CCl_3$, rappelant la chloro-picrine lorsqu'on la perçoit en étendant une goutte de ce corps sur la main, d'une saveur brûlante, désagréable.

Sa densité à 11° est égale à 1.580. Ce corps est insoluble dans l'eau, mais aisément soluble dans l'alcool, l'éther le chloroforme, l'acétone, etc.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXXII, p. 17 (1896).

Digitized by Google

Il bout sous la pression de 28 m. m. à 108°—109°, et sous la pression ordinaire, à 767 m. m. à 199°—200°, sans décomposition.

Sa densité, à l'état de vapeur, a été trouvée égale à 7.70.

Substance	0.0449 gr.
Pression barométrique	760 m. m.
Mercure soulevé	672 m. m.
Tension de la vapeur	88 m. m.
Volume de la vapeur	66 c. c.
Température	185°

La densité calculée est 7.84.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

	Substance.	Ag Cl.	Cl p. 100.	Chlore calculé.
I	0.1784 gr.	0.4487 gr.	62.23	26.56 p. 100.
II	0.2528 „	0.6328 „	62.07	

Ce corps mérite d'être remarqué à un double point de vue :

a) De l'odeur; le voisinage des radicaux NO_2 et Cl, en grande quantité, détermine comme dans $Cl_3C—NO_2$ son odeur caractéristique ;

b) De la volatilité; le dérivé correspondant $(NO_2)CH_2—CHCl—CH_3$ bout à 172°; celui-ci bout à 199°. On voit quelle faible influence exerce, sur l'élévation du point d'ébullition, le remplacement de H_3 par Cl_3 dans le chaînon terminal — CH_3.

L'existence de ces composés me fournit l'occasion de revenir avec profit sur la question générale de la volatilité dans les composés chloro-nitrés [1])

La comparaison, aux étages C_1 et C_2, des dérivés nitrés et chloro-nitrés $>C<^{Cl}_{NO_2}$ avec les composés chlorés, bromés et iodés d'une part, bichlorés, chloro-bromés et chloro-iodés d'autre part, permet de constater à l'évidence l'influence du voisinage immédiat du chlore sur la volatilité du composé chloro-nitré.

---

[1]) Voir ma notice, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXXII pp. 240 et suiv.

Digitized by Google

	Étage C_1.			Différence.
H_3C-Cl	Éb. — 23°			+ 125°
H_3C-Br	+ 4°	H_3C-NO_2	Éb. 102°	+ 98°
H_3CI	+ 42°			+ 60°
$H_2C<^{Cl}_{Cl}$	42°			80°
$H_2C<^{Cl}_{Br}$	68°	$H_2C<^{Cl}_{NO_2}$	122°	54°
$H_2C<^{Cl}_{I}$	108°			14°

Entre les composés correspondants du premier et du deuxième groupe, on constate les différences 45°, 44° et 46° (125°—80° ; 98°—54°, et 60°—14°), en moyenne 45° ; elles mesurent l'intensité de l'influence de la présence du chlore sur la volatilité du composé chloro-nitré, lors du remplacement de Cl, Br ou I par NO_2.

	Étage C_2.			Différence.
H_3C-CH_2Cl	Éb. 12°			101°
$-CH_2Br$	38°	$HC_3-CH_2(NO_2)$	Éb. 113°	75°
$-CH_2I$	72°			41°
$H_3C-CH<^{Cl}_{Cl}$	60°			64°
$-CH<^{Cl}_{Br}$	84°	$H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$	124°	40°
$-CH<^{Cl}_{I}$	118°			6°

Les différences (101°—64° ; 75°—40° ; 41°—6°) deviennent ici 37°, 35° et 35°.

Les paraffines chloro-nitrées, de même que les paraffines nitrées, s'obtiennent par la réaction des éthers chloro-iodhydriques $C_nH_{2n}-ClI$ sur le nitrite argentique ; le fait est réalisé pour les étages C_1 C_2, C_3.

La comparaison que l'on peut établir à ces divers étages entre les nitro-paraffines et les éthers chloro-iodhydriques d'une part, entre les chloro-nitro-paraffines et les éthers

Digitized by Google

chloro-iodhydriques d'autre part, montre à l'évidence :

a) L'influence du voisinage du chlore sur la volatilité du produit ;

b) La relation de l'intensité de cette influence volatilisante avec le degré de rapprochement des radicaux Cl et NO_2.

Voici d'abord les faits directement constatés :

a) Dérivés nitrés et dérivés chloro-nitrés correspondants :

H_3C-NO_2	102°		$H_3C<\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}$	123°	
		+ 11°			+ 51°
$H_3C-CH_2(NO_2)$	113°		H_2C-Cl / H_2C-NO_2	174°	
		+ 18°			+ 23°
$H_3C-CH_2CH_2(NO_2)$	131°		$CH_2<\begin{matrix}CH_2CL\\CH_2(NO_2)\end{matrix}$	197°	

b) Dérivés iodés et dérivés nitrés correspondants :

Étage C_1	H_3C-I	Éb. 42°	60°
	H_3C-NO_2	102°	
Étage C_2	H_3C-CH_2I	72°	41°
	$H_3C-CH_2(NO_2)$	113°	
Étage C_3	$H_3C-CH_2-CH_2I$	102°	29° [1])
	$H_3C-CH_2-CH_2(NO_2)$	131°	

c) Dérivés chloro-iodés et chloro-nitrés correspondants :

---

[1]) Le remplacement de I (127) par NO_2 (45) a pour conséquence, malgré la diminution du poids moléculaire à la suite de cette substitution, une élévation du point d'ébullition. Il n'est pas de radical dont la substitution à l'hydrogène fixé sur C diminue autant la volatilité des composés carbonés que $-NO_2$.

Digitized by Google

			Différence.
Étage C_1	$H_2C<^{Cl}_{I}$	108°	15°
	$H_2C<^{Cl}_{NO_2}$	123°	
Étage C_2	ClH_2C-CH_2I	140°	34°
	$ClH_2C-CH_2(NO_2)$	174°	
Étage C_3	$ClCH_2-CH_2-CH_2I$	170°	27°
	$ClCH_2-CH_2-CH_2(NO_2)$	197°	

Toutes ces différences, 60° à 15°, 41° à 34°, 29° à 27°, deviendront plus précises et plus démonstratives si on les rend comparables, en les rendant proportionnelles, c'est-à-dire en les calculant aux divers étages pour des modifications proportionnelles dans les poids moléculaires.

Étage C_1.

	Poids moléculaire.		Point d'ébullition absolu. 273° + n.	
H_3C-I	142	— 81°	315°	+ 60°
H_3C-NO_2	61		375°	
p. 100.		57.04		19.04
$H_2C<^{Cl}_{I}$	176.5	— 81°	381°	+ 15°
$H_2C<^{Cl}_{NO_2}$	95.5		396°	
p. 100.		45.89		3.93.

Suivant la proportion constatée entre CH_3-I et CH_3-NO_2, au lieu d'une élévation de 3.93 p. 100 dans le point d'ébullition, on devrait en constater une de 15.31 p. 100.

Digitized by Google

Étage C_2.

H_5C_2-I	156°	— 81°	345°	+ 81°
$H_5C_2-NO_2$	75°		386°	
p. 100.	— 51.92		11.88.	

H_2C-Cl / H_2C-I	190°	— 41°	413°	+ 34°
H_2C-Cl / H_2C-NO_2	109°		447°	
p. 100	— 42.63		+ 8.23.	

Selon la proportion constatée entre C_2H_5-I et $C_2H_5-NO_2$, cette élévation de 8.23 p. 100 dans le point d'ébullition devrait être de 9.75 p. 100.

Étage C_3.

$CH_3-CH_2-CH_2I$	170	— 81	375°	+ 29°
$CH_3-CH_2-CH_2(NO_2)$	89		404°	
$CH_2Cl-CH_2-CH_2I$	204.5	— 81	443°	+ 27°
$CH_2Cl-CH_2-CH_2(NO_2)$	123.5		470°	
p. 100	39.68		6.09	

Selon la proportion constatée entre C_3H_7-I et $C_3H_7-NO_2$, cette élévation de 6.09 p. 100 dans le point d'ébullition devrait être de 6.43 p. 100.

Il ressort de là :

1°. Que la coexistence des radicaux Cl et NO_2 en un point de la molécule constitue une cause puissante de volatilité ;

2°. Que cette influence ne se fait sentir que dans un rayon fort restreint.

A son maximum lorsque les radicaux Cl et NO_2 sont fixés sur le même atome de carbone, elle disparaît en grande

Digitized by Google

partie lorsqu'ils sont fixés sur des atomes de carbone distincts, mais immédiatement unis ; elle s'efface enfin totalement par l'interposition entre les systèmes $\begin{array}{l} Cl\,C\,H_2 \\ | \end{array}$ et $\begin{array}{l} (N\,O_2)\,C\,H_2 \\ | \end{array}$ d'un chaînon $> C\,H_2$.

Il est bon de remarquer que les composés

$$H_2\,C<^{Cl}_{N\,O_2}, \qquad \begin{array}{l} H_2\,C\,Cl \\ | \\ H_2\,C\,(N\,O_2) \end{array} \qquad C\,H_2<^{C\,H_2\,Cl}_{C\,H_2\,(N\,O_2)}$$

ne renfermant que le chaînon $> C\,H_2$, sur lequel sont fixés les radicaux Cl et $N\,O_2$, sont parfaitement comparables les uns aux autres.

Il est intéressant de composer les deux éthanes chloro-iodés avec leurs dérivés chloro-nitrés.

a. Dérivés aldéhydiques $\begin{array}{l} H\,C<^{Cl}_{X} \\ | \end{array}$.

$H_3\,C-C\,H<^{Cl}_{I}$	Éb. 118°	6°
$H_3\,C-C\,H<^{Cl}_{N\,O_2}$	124°	

b) Dérivés bi-primaires

$Cl\,C\,H_2-C\,H_2\,I$	Éb. 140°	+ 34°
$Cl\,C\,H_2-C\,H_2\,(N\,O_2)$	174°	

Ces chiffres correspondent aux suivants, calculés en p. 100 pour les poids moléculaires et les points d'ébullition.

a) Dérivés aldéhydiques.

	Poids moléculaire.		Éb. absolue.	
$H_3\,C-C\,H<^{Cl}_{I}$	190	— 81	391°	+ 6°
$H_3\,C-C\,H<^{Cl}_{N\,O_2}$	109		397°	
p. 100	42.63		1.50	

Digitized by Google

b) Dérivés bi-primaires.

$ClCH_2-CH_2I$	190	— 81	413°	+ 34°
$ClCH_2-CH_2(NO_2)$	109		447°	
p. 100	42.63		8.23	

Suivant la position de NO_2 par rapport à Cl, le remplacement de I par NO_2 dans l'éthane chloro-iodé, aldéhydique ou bi-primaire, quoique déterminant la même modification dans le poids moléculaire, a pour conséquence une élévation de 1.50 p. 100 pour la formation du système $HC<^{Cl}_{NO_2}$, et de 8.23 p. 100 pour celle du système

$$\begin{array}{l} >C-Cl \\ \quad | \\ >C-NO_2 \end{array}$$

Les chloro-iodures de méthylène et d'éthylène $H_2C<^{Cl}_{I}$, $CH_3-CH<^{Cl}_{I}$, de même que les composés chloro-nitrés correspondants $H_2C<^{Cl}_{NO_2}$, $H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$ sont des composés de même ordre, comparables en ce sens que le radicaux Cl et I, Cl et NO_2 y sont fixés sur le même atome de carbone. Au point de vue de la relation qu'il y a entre la volatilité des composés carbonés et leur richesse en hydrogène, je tiens à établir leur proportionnaire. Voici d'abord les faits :

a) Dérivés méthyléniques.

$H_2C<^{Cl}_{I}$	Éb. 138°	+ 15°
$H_2C<^{Cl}_{NO_2}$	123°	

b) Dérivés éthylidéniques.

$H_3C-CH<^{Cl}_{I}$	Éb. 118°	+ 6°
$H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$	124°	

Digitized by Google

De là se déduisent les proportionnalités suivantes :

	Poids moléculaire.		Éb. absolue.	
$H_2C<^{Cl}_{I}$	176.5	— 81°	381°	+ 15°
$H_2C<^{Cl}_{NO_2}$	95.5		396°	
p. 100	45.89		3.93	
$H_3C-CH<^{Cl}_{I}$	190	— 81°	391°	+ 9°
$H_3C-CH<^{Cl}_{NO_2}$	109		397°	
p. 100	42.63		1.50	

Suivant la proportion constatée dans les dérivés méthyléniques, cette diminution de 42.63 p. 100 devrait avoir pour conséquence, dans les dérivés éthylidéniques, une augmentation de 3.65 p. 100, au lieu de 1.50.

Il ressort par là, d'une manière évidente, que l'absence ou la pénurie d'hydrogène est une cause puissante de volatilité dans les composés carbonés.

En terminant ce travail, je tiens à dire combien j'ai été efficacement aidé dans sa partie expérimentale et analytique par mon zélé préparateur, M. Aug. De Wael, qui a droit à tous mes remerciements.

Digitized by Google

Sur quelques dérivés du nitro-propane primaire $CH_3 - CH_2 - CH_2(NO_2)$ [1],

PAR *M.* PAUWELS S. J.

En 1888, M. Ira Remsen écrivait, dans son „Traité de chimie théorique" : „L'influence du radical acide NO_2 sur la fonction alcoolique n'est pas connue, car aucun dérivé nitré d'un alcool n'a été obtenu jusqu'à présent [2]."

Cette lacune regrettable est comblée aujourd'hui.

N. Louis Henry a fait connaître, il y a deux ans, une méthode de synthèse qui permet d'obtenir aisément des alcools nitrés du groupe aliphatique. Cette méthode consiste dans la condensation des nitro-paraffines avec les aldéhydes.

M. Henry s'est occupé lui-même des dérivés des paraffines nitrées inférieures : le nitro-méthane, le nitro-éthane et le nitro-isopropane [3].

A son invitation, j'ai entrepris la synthèse de quelques composés homologues correspondant au nitro-propane primaire $CH_3 - CH_2 - CH_2(NO_2)$.

Ce dérivé nitré lui-même, qui devait être le point de

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXXIV, No. 9—10, p. 645—675, 1897.

[2]) Grundzüge der theoretischen Chemie von Dr. Ira Remsen, Deutsche Ausgabe, 1888, p. 348.

[3]) Voir L. Henry. Diverses communications faites à l'Academie royale de Belgique pendant les années 1895, 1896, 1897.

Digitized by Google

départ de mes essais, n'avait été qu'imparfaitement décrit. Il m'a paru à propos d'en reprendre d'abord l'étude pour mieux déterminer quelques-unes de ses constantes physiques.

A. — Nitro-propane primaire $CH_3—CH_2—CH_2(NO_2)$.

Ce corps a été préparé par V. Meyer. Il l'obtint en faisant réagir l'iodure de propyle primaire $CH_3—CH_2—CH_2I$ sur le nitrite d'argent mélangé de sable et en chauffant ensuite au bain-marie, pour achever la réaction ; finalement, il distilla le produit au bain d'huile [1]). Cahours l'obtint peu après par un procédé analogue [2]).

Selon Cahours, le produit de la réaction est un liquide qui commence à bouillir au-dessus de 100°, mais dont la température d'ébullition s'élève bientôt et se fixe entre 126° et 130°, température à laquelle passent les dernières gouttes.

La rectification de cette portion donne un liquide incolore, très mobile, insoluble dans l'eau, de densité voisine de l'unité, et dont la température d'ébullition est située entre 125° et 128°.

De son côté, V. Meyer, décrit le nitro-propane comme une huile mobile, limpide, incolore, insoluble dans l'eau, ayant une densité très peu supérieure à celle de l'eau et bouillant à 122° et 127°.

J'avais d'abord préparé le nitro-propane de la façon indiquée par V. Meyer, en remplaçant toutefois le sable par du verre pilé : mais les rendements qu'on obtient ainsi sont fort mauvais, parce que, malgré tout, le nitrite d'argent et

---

[1]) Voir V. Meyer et A. Rilliser, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. T. V, p. 1029 (Bull. de la Soc. Chim., 1873. T. XIX, p. 216). — Wurtz, Dictionnaire. T. II, p. 1192.

[2]) Comptes rendus. T. LXXVI, p 133.

Digitized by Google

surtout l'iodure produit dans la réaction s'agglutinent et forment une croûte qui rend l'attaque ultérieure du nitrite d'argent impossible : il n'y a donc qu'une minime partie de l'iodure de propyle qui se transforme en nitro-propane : la majeure partie de la masse reste inaltérée. J'ai opéré alors d'après la méthode employée par M. De Wael pour la préparation du nitro-éthane [1]).

Du nitrite d'argent, en excès parfaitement sec et finement pulvérisé, est introduit avec de l'éther ordinaire dans un ballon muni de deux tubes dont le premier est en communication avec un appareil en spirale, et le second avec un entonnoir à robinet. Au moyen de celui-ci, on introduit par petites portions, et tout en agitant bien, l'iodure de propyle primaire $CH_3 — CH_2 — CH_2 I$ [2]). Bientôt la réaction commence ; dès la température ordinaire, une vive ébullition se produit, souvent même il est nécessaire de refroidir. Lorsque toute la masse a été ainsi peu à peu introduite, on chauffe quelque temps au bain-marie, puis, après refroidissement, on filtre à la trompe et on lave plusieurs fois à l'éther pour enlever les dernières traces de nitro-propane ; l'iodure d'argent, qui s'est formé pendant la réaction, est très pulvérulent et très facile à laver. L'attaque, dans ces conditions, est presque complète, et il n'y a que peu d'iodure qui échappe à la réaction comme j'ai pu m'en convaincre par la pesée du résidu argentique obtenu pendant une opération : j'en ai recueilli 198 gr. ; si tout l'iode de l'iodure de propyle

---

[1]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXXII, p. 22, note.

[2]) J'ai préparé l'iodure de propyle par l'action de l'iode sur l'alcool propylique primaire en présence du phosphore rouge. La réaction est très vive et elle est accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur. Il est à remarquer que l'iodure de propyle ne peut pas être distillé par entraînement avec la vapeur d'eau, car dans ces conditions, il se décompose. Pour avoir de bons rendements, il faut employer un grand excès d'alcool et on en ajoute encore au milieu de la distillation, lorsque le produit qui distille commence à se colorer.

Digitized by Google

employé avait été transformé en iodure d'argent, il m'aurait fallu obtenir 202 gr.

Après la filtration, la solution éthérée est évaporée au bain-marie, et le résidu soumis à la distillation. Ce résidu est constitué en grande partie par le nitro-propane normal [1]) ; le rendement en produit pur est d'environ 70 p. 100 du rendement théorique. Malgré l'excès du nitrite d'argent employé, une minime quantité d'iodure échappe généralement à la réaction et passe dans la distillation avec le nitro-propane. La séparation de ces deux substances, surtout des dernières traces d'iodure, est fort difficile, peut-être même impossible par distillation fractionnée. En effet, un échantillon que j'avais rectifié un très grand nombre de fois précisément dans ce but, s'est trouvé renfermer encore de l'iode, et pourtant, du produit soumis à la rectification, je ne recueillais que ce qui passait à partir de 125°, température d'ébullition du nitro-propane, d'après Meyer, alors que la température d'ébullition de l'iodure de propyle est indiquée, d'après les auteurs, comme variant depuis 102° jusqu'à un maximum de 110°. Ajoutons toutefois que ce dernier corps ne s'y trouvait qu'en très faible quantité, comme le montre la détermination de la densité de vapeur par la méthode de Meyer.

	I.	II.
Poids de la substance	0.1370 gr.	0.0940 gr.
Volume d'air déplacé	36.5 c. c.	26.4 c. c.
Température	19°.5	19°.5
Pression barométrique.	766 m. m.	766 m. m.
Densité correspondante	3.15 c. c.	2.99 c. c.

La densité théorique du nitro-propane est de 3.07.

Pour débarrasser complètement le produit des moindres traces d'iodure, je l'ai traité par une nouvelle quantité de nitrite d'argent, à la température ordinaire d'abord, au bain-

[1]) Le nitrite de propyle $CH_3 - CH_2 - CH_2ONO$ qui se forme en même temps, bout à une température inférieure à 100° et est par conséquent éliminé au bain d'eau.

Digitized by Google

marie ensuite puis je l'ai distillé sur du nitrite ; de cette façon, j'ai enfin obtenu du nitro-propane dans lequel je ne suis plus parvenu à découvrir de l'iode. Cet échantillon a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0.2038 gr. ont donné 0.1465 H_2O et 0.3008 gr. CO_2.
II. 0.0989 „ „ „ 13.5 c.c. d'azote à 15° et 758 m. m.

Trouvé		Calculé
40.26	C_3	40.45
7.98	H_7	7.86
15.94	N	15 73

Quant aux propriétés du nitro-propane, je lui ai reconnu à peu près celles que lui attribue V. Meyer. C'est un liquide incolore, limpide, très mobile et très réfringent : il est insoluble dans l'eau ou à peu près, il a une odeur éthérée, caractéristique, agréable, mais son goût est âcre et piquant, et il attaque fortement la gorge ; il bout sous une pression de 765 m. m., entre 130° et 131°, et presque tout passe entre 130°.4 et 130°.6, toute la colonne mercurielle étant dans la vapeur.

Sa densité à l'état liquide est 1.009 à 12° et 0.9999 à 16°.5. Comme à cette dernière température la densité de l'eau est égale seulement à 0.9989, il s'ensuit que le nitro-propane est un peu plus dense que l'eau au fond de laquelle il finit par se rassembler.

En ce qui concerne les propriétés chimiques du nitro-propane, j'ai examiné :

1°. L'action des aldéhydes ;
2°. L'action de l'alcool amyléno-méthylique ;
3°. L'action du chlore.

B. — Action des aldéhydes sur le nitro-propane primaire.

A. — Action du méthanal.

Comme le nitro-propane primaire renferme le groupement bihydrogéné — $CH_2(NO_2)$, sa capacité de réaction vis-à-vis

Digitized by Google

des aldéhydes doit être double, propriété qui le distingue nettement du nitro-propane secondaire $(CH_3)_2 — CH(NO_2)$, qui ne donne qu'un seul produit monohydroxylé [1]). Mais si l'on opère avec certaines précautions, on peut aussi obtenir, dans le cas du nitro-propane primaire, un produit monohydroxylé provenant de la réaction incomplète d'une molécule de nitro-propane primaire sur une molécule de méthanal. Examinons successivement ces deux produits :

Alcool butylique normal primaire nitro-secondaire. Nitro(2)butanol(1)

$$CH_3 — CH_2 — CH(NO_2) — CH_2OH.$$

Cet alcool s'obtient par l'action d'une molécule de nitro-propane sur une molécule de méthanal en solution aqueuse. Lorsqu'on met ensemble des quantités équimoléculaires de nitro-propane et de méthanal, les deux liquides restent séparés en deux couches insolubles, et, malgré l'agitation, la température reste constante ; il n'y a par conséquent pas de réaction qui se produit ; mais l'introduction d'un tout petit fragment de carbonate bipotassique suffit pour la déterminer ; elle est alors fort vive. La température s'élève rapidement : les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre et l'ensemble prend une teinte verte d'abord, jaune ensuite. Dans une opération où j'employais 6 gr.[2]) de méthanal (soit 15 gr. de la solution à 40 p. 100) et 18 gr. de nitro-propane, la température est montée de 24° à 65° ; une autre opération, dans laquelle je faisais réagir des quantités doubles, a donné une élévation de température de 18° à 75°. Le liquide homogène qui s'est formé pendant la réaction, traité par l'éther, s'y dissout presque complètement. Après distillation de l'éther, le produit est rectifié sous pression

---

[1]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXX, No 7, p. 25, 1895.

[2]) Ces quantités représentent 0.2 de la molécule-gramme.

Digitized by Google

réduite. Il passe d'abord une certaine quantité de nitro-propane non transformé, puis l'alcool nitré distille ; à la fin de la rectification, il reste un produit épais, sirupeux, plus ou moins coloré en brun et non distillable ; la proportion de ce résidu dépend de la quantité d'aldéhyde employée. Si l'on a fait usage d'un excès de méthanal, il arrive souvent qu'une portion très notable de ce produit sirupeux est entrainée pendant la distillation, ce qui a pour effet d'élever le point d'ébullition de 20° à 30°. Une seconde distillation suffit alors pour ramener le produit à son point d'ébullition normal.

L'alcool butylique normal nitré qu'on obtient ainsi est un liquide plus ou moins sirupeux aux basses températures, mais qui, à 25° déjà, est très mobile ; il est à peu près incolore, a une odeur piquante et un goût amer, désagréable ; il bout à la température de 127° à 130° sous la pression de 35 m. m. ; il est soluble dans l'eau en quantités assez notables[1]) et se dissout très facilement dans l'alcool, dans l'éther, dans l'acide acétique. La densité à l'état liquide à 11°.5 est 1.1365. Il brûle avec une flamme éclairante qui présente, au commencement surtout, la teinte blanche caractéristique des produits azotés.

Il n'est pas sans intérêt de comparer ces données avec les constances d'un autre alcool nitro-butylique isomère de celui-ci et provenant de l'action du nitro-méthane sur l'aldéhyde proprionique. Ce corps $CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - NO_2$ est un liquide ayant à 3°.5 une densité égale à 1.1440 et bouillant sous la pression de 35 m. m. à 123°—125°[2]).

Pour identifier le produit, j'avais eu recours à la détermination de la densité de vapeur par la méthode de Hof-

---

[1]) Le carbonate potassique le précipite de la solution aqueuse sous forme d'huile surnageante.

[2]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXXII No. 7, p. 21, 1896.

Digitized by Google

mann à la température d'ébullition de l'alcool amylique; mais je n'ai pas obtenu ainsi de résultat satisfaisant, comme le montrent les chiffres suivants :

Poids de la substance	0.0318 gr.
Pression barométrique	758 m. m.
Mercure soulevé	668 m. m.
Tension de la vapeur	90 m. m.
Volume de la vapeur	117.8 c. c.
Température	130°

Ce qui correspond à une densité de 2.60, alors que la densité théorique est 4.11. Il semblerait donc que, dès la température d'ébullition, ce produit est presque complètement dissocié.

J'ai alors déterminé le poids moléculaire par la cryoscopie et, craignant que la solubilité dans l'eau ne fût pas assez grande, j'ai employé d'abord une solution dans l'acide acétique glacial; plus tard, lorsque, avec du produit plus pur, j'eus reconnu sa solubilité relativement grande dans l'eau, j'ai opéré sur une solution aqueuse. La solution acétique a donné de bons résultat, mais la solution aqueuse en donne de meilleurs.

Le tableau I donne les résultats de la détermination cryoscopique en solution acétique; le tableau II, les résultats de la détermination en solution aqueuse.

Tableau I[1]).

	l	p	a	M[2])
I. . . .	22.91	0.3485	0.56	105.9
II. . . .	22.91	0.5630	0.91	106.5
III. . . .	22.91	0.9250	1.45	108.6

[1]) l = poids du dissolvant. p = poids de la subs ance. a = abaissement du point de congélation. M = poids moléculaire correspondant.

[2]) Il est assez remarquable que la solution acétique ait donné de si bons résultats: en effet, pour que la méthode cryoscopique soit applicab'e, il faut que le corps dissous n'ait aucune action sur le dissolvant, ce qui n'est pas le cas ici: peut-être qu'à ces basses températures, l'action de l'acide acétique sur l'alcool nitro-butylique n'est pas assez sensible pour changer notablement le point de fusion de l'acide.

Digitized by Google

Tableau II.

	l	*p*	*a*	*M*
I. . . .	21.03	0.8930	0.305	115.8
II. . . .	21.03	0.8710	0,670	116.8
III. . . .	21.03	1.1820	0.910	116.7

Le poids moléculaire calculé est 119.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

I. 0.5956 gr. ont donné 0.8867 CO_2 gr. et 0.4018 gr. H_2O.
II. 0.4249 „ „ „ 0.6466 gr. CO_2 et 0.2891 gr. H_2O.
III. 0.1617 „ „ „ 16.6 c.c. d'azote à 16°.5 et 759 m.m.
IV. 0.4274 „ „ „ 44.2 „ „ 14° „ 759.5 m.m.

	I.	II.	III.	IV.	Théor.
C	40.60	41.49	„	„	40.33
H	7.49	7.55	„	„	7.56
N	„	„	11.91	12.15	11.76

Sels métalliques. — Lorsqu'on mélange une solution alcoolique du nitro-butanol avec une solution alcoolique de soude caustique, les deux corps réagissent : il y a une faible élévation de température et, après un certain temps, il se dépose un précipité qu'on lave à l'alcool, qu'on débarrasse des eaux mères, au moyen de la porcelaine dégourdie, et qu'on dessèche complètement dans le vide. C'est une substance blanche qui se conserve parfaitement sèche à l'air ; elle est insoluble dans l'alcool, mais elle se dissout facilement dans l'eau. Le dossage du sodium par transformation en sulfate a donné 15.77 p. 100, tandis que la formule

$$CH_3 — CH_2 — CNaNO_2 — CH_2OH$$

demande 16.31 p. 100 de cet élément. La solution aqueuse du sel sodique précipite la plupart des métaux lourds de leurs solutions salines. Ainsi le nitrate d'argent donne un

Digitized by Google

précipité blanc qui se dissout dans l'ammoniaque. Ce sel argentique n'est guère soluble dans l'eau, même à chaud, et il reste stable sous l'action de la lumière et de la chaleur.

Le nitrate mercureux donne un précipité blanc-gris qui devient noir sous l'action de l'ammoniaque ; le sulfate de cuivre donne un précipité vert pomme ; le chlorure mercurique, un précipité rouge brique cristallin ; le chlorure ferrique, un précipité gélatineux rouge rouille ; la plupart des autres métaux donnent des précipités blancs. Tous ces précipités se dissolvent très aisément dans l'acide nitrique froid, très dilué.

Quand aux autres propriétés chimiques de l'alcool nitrobutylique normal, elles peuvent, comme pour tous les alcools nitrés [1]), se ranger en deux catégories :

α. Les unes sont dues au caractère nitré et se rattachent au chaînon $H\overset{|}{\underset{|}{C}}(NO_2)$;

β. Les autres dépendent du caractère alcool et dérivent du chaînon $-CH_2(OH)$.

Chaînon nitré $H\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO_2$

L'alcool butylique primaire nitré secondaire renferme le chaînon $H\overset{|}{\underset{|}{C}}(NO_2)$ hydrogéné ; il doit par conséquent se condenser encore avec le méthanal pour donner un produit bihydroxylé [2]). C'est ce qui arrive en effet.

---

[1]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXXII, No. 7, p. 23, 1896.

[2]) l. c. T. XXIX, No. 6, p. 840, 1895.

Digitized by Google

Glycol éthyl-propylique bi-primaire mononitré tertiaire. Méthylol (2) nitro (2) butanol (1) $CH_3 . CH_2 . CNO_2 (CH_2OH) — CH_2OH$

Lorsqu'on fait un mélange de méthanal et d'alcool nitro-butylique, une réaction se produit comme dans le cas du mélange de méthanal et de nitro-propane. L'introduction d'un fragment de carbonate bipotassique détermine une élévation de température qui est moindre cependant que pour le nitro-propane lui-même. Pour 15 gr. d'alcool nitro-butylique mélangés avec un excès d'aldéhyde, elle a été de 16°. Le produit qu'on obtient après extraction par l'éther et distillation de celui-ci, est mis dans le vide sur l'acide sulfurique : il se prend ainsi bientôt en cristaux.

Le même produit se forme encore par l'action du méthanal sur le nitro-propane dans la proportion de deux molécules du premier corps pour une molécule du second. Ainsi 12 gr. d'aldéhyde formique (30 de la solution à 40 p. 100) mélangés avec 18 gr. de nitro-propane ont donné, après introduction de quelques fragments de K_2CO_3 solide, une élévation de température de 23° à 52°.

Enfin le glycol éthyl-propylique bi-primaire mononitré et tertiaire, se forme même lorsqu'on ajoute le méthanal au nitro-propane en quantités équimoléculaires, et il constitue alors en grande partie le liquide sirupeux, indistillable, quelque peu décomposé et de couleur jaune-brun qui est le résidu de la rectification. Ce résidu laisse déposer, après un certain temps, des cristaux plus ou moins volumineux de couleur jaune, qu'on peut purifier en les débarrassant des eaux mères par la porcelaine dégourdie et en les soumettant à de nouvelles cristallisations.

Le glycol éthyl propylique bi-primaire mononitré tertiaire est un beau corps solide, parfaitement blanc, qui cristallise en aiguilles ; celles-ci peuvent devenir assez volumineuses ; elles sont très solubles dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther ; elles fondent en tube mince à 57° ou 58° ; elles ont une saveur fraîche ou amère.

Digitized by Google

J'ai déterminé le poids moléculaire de ces cristaux par la méthode cryoscopique, en examinant l'abaissement du point de congélation des solutions aqueuses. Voici les ré ultats que j'ai obtenus :

	l [1]	p	a	M
I . . .	25.00	0.6745	0.360	141.7
II . . .	25.00	1..030	0.615	148.0
III . . .	25.00	1.6382	0.845	146.6

Le poids moléculaire théorique est 149.

L'analyse du produit m'a donné les résultats suivants :

I. 0.1950 gr. ont donné 0.2852 gr. CO_2 et 0.1282. H_2O
II. 0.2517 ont donné 19.4 c. c. d'azote à 15.5 et 754 m. m.

	I.	II.	Théor.
C	39.89	»	40.27
H	7.30	»	7.38
N	»	»	9.39

Chaînon alcool — CH_2OH.

Les propriétés alcooliques de ce dernier produit, dues au groupement — $CH_2(OH)$, se constatent facilement par les réactifs ordinaires de l'hydroxyle alcoolique. Trois réactions suffiront amplement pour montrer la présence de celui-ci, à savoir l'action du pentachlorure de phosphore, celle de l'acide nitrique, celle de l'anhydride acétique.

Dérivé chloré $CH_3 — CH_2 — CHNO_2 — CH_2Cl$
Nitro (2) chloro (1) butane.

L'action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool nitrobutylique est aisée et même violente : dès la température ordinaire, PCl_5, venant au contact de ce corps, réagit avec force et produit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique.

---

[1]) l = poids du dissolvant. p = poids de la substance dissoute a = abaissement du point de congélation. M = poids moléculaire correspondant.

Digitized by Google

Dans 10 grammes environ d'alcool nitrobutylique, j'ai introduit par petites portions un excès de pentachlorure. Lorsque tout dégagement de H Cl avait cessé, j'ai versé le produit de la réaction dans une grande masse d'eau pour le débarrasser des composés phosphorés ; il se précipite ainsi une huile bleuâtre que j'ai lavée souvent à grandes eaux, mais qu'il est fort difficile de bien purifier. Pour enlever toute trace de produit phosphoré, j'ai distillé cette huile par entraînement dans un courant de vapeur d'eau. Le chlorure de nitro-butyle se présente alors sous forme d'une huile insoluble dans l'eau, au fond de laquelle elle tombe. Cette huile, desséchée au moyen du chlorure de calcium, devient parfaitement transparente ; elle est assez pure pour qu'on puisse en faire l'analyse.

Le chlorure de nitro-butyle pur est un liquide clair, transparent, de couleur jaune verdâtre, très réfringent et mobile ; son odeur n'est pas très forte, mais son goût est excessivement piquant ; il brûle avec une flamme bordée de vert et bout sous la pression de 760 m. m. à 190° ; mais, déjà à cette température, il se décompose en partie et dégage de l'acide chlorhydrique ; sa densité à l'état liquide est 1.165 à 21°.

La densité de vapeur, déterminée[1]) par la méthode de Hofmann, a donné les résultats suivants :

Poids de la substance	**0.0148 gr.**
Pression barométrique	**759 m. m.**
Mercure soulevé	**735 m. m.**
Tension de la vapeur	**24 m. m.**
Volume de la vapeur	**102.8 c. c.**
Température	**100°**

Ce qui donne une densité égale à 4.82. La densité théorique est 4.75.

---

[1]) **Pour la densité de vapeur ainsi que pour le dosage de l'azote, je me suis servi du produit purifié par entrainement, mais non rectifié.**

Digitized by Google

Dosage de l'azote :

0.1358 gr. de substance ont donné 12.5 c. c. d'azote à la température de 12° et à la pression de 746 millimètres, ce qui donne pour cet élément 10.72 p. 100 ; théoriquement, il en fallait 10.18 p. 100.

Quoique la réaction du pentachlorure de phosphore sur le nitro-butanol soit intégrale, les diverses manipulations qu'il faut faire subir au produit font cependant en sorte que les rendements en dérivé chloré pur sont fort mauvais ; aussi n'ai-je pas eu assez de chlorure de nitro-butyle à ma disposition pour faire le dosage du chlore.

Dérivé nitrique $CH_3—CH_2—CH(NO_2)—CH_2NO_3$

Nitrate (1) de nitro- (2) butyle.

Dans un mélange refroidi de deux parties d'acide nitrique ordinaire et de trois parties d'acide sulfurique du commerce, j'ai introduit par petites portions de l'alcool nitro-butylique normal. La réaction est vive, il y a dégagement de vapeurs nitreuses et, en même temps, formation d'une couche huileuse surnageante. Celle-ci est débarrassée des acides au moyen de l'eau dans laquelle elle est insoluble ; après un grand nombre de lavages, elle est desséchée sur du chlorure de calcium.

Le nitrate de nitro-butyle ainsi obtenu, desséché seulement et non rectifié, constitue un liquide jaunâtre plus ou moins visqueux, surtout si la température est assez basse, plus mobile vers la température de 25°. A 15.5°, sa densité à l'état liquide est 1.242 ; il a peu d'odeur, mais un goût douceâtre fort piquant ; il brûle avec une flamme éclairante.

Son dosage d'azote a donné les résultats suivants :

I. 0.1308 gr. ont donné 18,3 c. d. d'azote à 14° et 757 m. m.
II. 0.1889 gr. ont donné 25.3 c. c. d'azote à 13° et 761 m. m.

	Trouvé		Calculé
	I.	II.	
N p. 100	16.39	15.84	17.07

Digitized by Google

Dérivé acétique $CH_3CH_2CH(NO_2)—CH_2—O(CO—CH_3)$.
Ethanoate (1) dinitro-(2) butyle.

L'éthérification des alcools par l'acide acétique seul n'est pas facile ; mais si l'on a recours au chlorure d'acétyle ou à l'anhydride acétique, il en est tout autrement. Lorsqu'il s'agit d'alcools nitrés, l'emploi de l'anhydride acétique est beaucoup plus avantageux pour obtenir les éthers acétiques que celui du chlorure[1]) ; aussi, c'est au premier de ces réactifs que je me suis adressé. J'ai employé 12 grammes d'alcool nitro-butylique et un excès d'anhydride acétique ; les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre mais aucune réaction ne se produit ; j'ai chauffé alors le mélange au bain de sable pendant une à deux heures. Après refroidissement, j'ai traité toute la masse par l'eau ; il se précipite ainsi une huile insoluble qu'on lave plusieurs fois pour détruire l'anhydride acétique non transformé, et qui est distillable sans décomposition sous pression réduite.

Contrairement à ce qui est arrivé pour l'alcool nitro-isopropylique [2]), le rendement n'est pas fort bon ; je n'ai obtenu que quelques grammes d'acétate, il est vrai ; celui-ci se dissout en quantités appréciables dans l'acide acétique qui se forme pendant la réaction et par l'addition d'eau, et j'ai pu en recueillir encore une certaine quantité en distillant les eaux mères sous pression raréfiée.

L'acétate de nitro-butyle primaire, tel que je l'ai obtenu, est un liquide jaunâtre dont la densité est 1.0807 à 21° ; il possède une odeur pénétrante, une saveur brûlante ; il est facilement saponifiable par les acides et brûle avec une flamme éclairante ; il bout à 130° sous la pression de 35 m. m.

La détermination de sa densité de vapeur par la méthode de Hofmann a donné les résultats suivants :

---

[1]) Voir L. Henry. Bull. l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXXII, No. 7, p. 30, 1896.

[2]) l. c. p. 31.

Digitized by Google

Poids de la substance	**0.0121 gr.**
Pression barométrique	**768 m. m.**
Mercure soulevé	**751 m. m.**
Tension de la vapeur	**17 m. m.**
Volume de la vapeur	**99.8 c. c.**
Température . . , ...	**130°.**

Ces chiffres conduisent à une densité égale à 6.19 ; la densité théorique est 5.56.

Le dosage de l'azote fournit les données suivantes :

0.1509 gr. ont donné 10.6 c. c. d'azote à 12° et 765 m m.

Ce qui correspond à 8.39 p. 100 d'azote. La quantité théorique est 8.69 p. 100.

B. — Action de l'éthanal sur le nitro-propane. — Alcool amylique nitré bi-secondaire. Nitro (3) *pentanol* (2).

$CH_3 — CH — CH (NO_2) — CH (OH) — CH_3$.

Cet alcool résulte de l'addition de l'éthanal ou aldéhyde acétique $CH_3CH = O'$ au nitro-propane primaire $CH_3 — CH_2 — CH_2NO_2$.

Cette réaction est en tous points analogue à celle qui a donné naissance à l'alcool nitro-butylique ; elle est cependant moins énergique. 9 gr. d'aldéhyde ordinaire[1]) ont été mélangés avec 18 gr. de nitro-propane en suspension dans l'eau rendue alcaline par le carbonate bipotassique. Après quelque temps, la réaction s'accomplit ; la température est montée de 17° à 33°.

Le traitement ultérieur de cette substance ne diffère en rien de celui que j'ai employé lors de la préparation du nitro-butanol ; extraction par l'éther, distillation de celui-ci et rectification du produit sous pression raréfiée.

---

[1]) **Ces chiffres représentent 0.2 de molécule**

Digitized by Google

Il est a remarquer pourtant que le produit d'addition du nitro-propane à l'éthanal est presque complètement distillable et ne donne pour ainsi dire plus de produit sirupeux, ce qui semble indiquer que ces substances n'ont plus guère qu'une faible tendance à former des composés polyhydroxylés. C'est d'ailleurs un fait général que cette tendance diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire des corps augmente. Ainsi, jusqu'ici il a été impossible d'obtenir par cette même synthèse l'alcool nitré en C_2 : toujours la molécule de nitro-méthane s'est condensée avec 3 molécules d'aldéhyde [1]). L'alcool en C_3 s'obtient, mais les rendements pourraient être plus satisfaisants. Il se forme une grande quantité de produit polyhydroxylé [2]). L'alcool nitro-butylique donne de meilleurs résultats, comme nous l'avons vu : pour l'alcool nitro-amylique, le rendement est à peu près intégral. L'alcool nitro-amylique bi-secondaire est un liquide tout à fait incolore, quelque peu épais ; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther. Sa densité à 15°.5 est 1.075. Son odeur est faible, rappelant un peu l'odeur de sucre brûlé ; sa saveur est désagréable et piquante. Il bout à 120° sous une pression de 37 m. m., et à 130° sous une pression de 54 millimètres. C'est la même température d'ébullition que celle de son isomère.

$$CH_3 - CHNO_2 - CHOH - CH_2 - CH_3$$

provenant de l'addition du propanal au nitro-éthane.

J'ai obtenu les résultats suivants pour la détermination de la densité de vapeur de l'alcool [3]) :

---

[1]) Voir L. Henry, Bull de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXX, No. 7, p. 28, 1895.

[2]) l. c. T. XXIX, No. 6, 1895.

[3]) Afin d'éviter la dissociation du produit sous l'action de la chaleur, j'ai essayé de determiner la densité de vapeur en volatilisant toute la substance à des températures aussi basses que possible: pour cela, j'ai employé un tube barométrique très long et j'ai opéré sur une quantité minime de substance.

Je donne les résultats tels que je les ai obtenus: je dois cependant

Digitized by Google

Poids de la substance	0.0079 gr.
Volume de la vapeur	104 c. c.
Pression atmosphérique	751 m. m.
Mercure soulevé	737 m. m.
Tension de la vapeur	14 m. m.
Température	100°.

Ce qui donne une densité de 4.34, alors que la densité théorique est 4.59.

J'ai fait le dosage d'azote de ce produit par la méthode de Kjeldahl (tous les autres selon Dumas): I. 0.2429 gr. ont donné 0.02961 gr. d'ammoniaque. II. 0.2150 gr. ont donné 0.02679. gr. III. 0.2173 gr. ont donné 0.02839 gr.

	Trouvé			Calculé
	I.	II.	III.	
N p. 100	10.04	10.26	10 76	10.52 p. 100

C. — Action de l'alcool amyléno-méthylique pipéridique.

Comme il ressort des études de M. Henry[1]), dans les paraffines nitrées, les atomes d'hydrogène fixés sur le même atome de carbone que le groupement NO_2 jouissent de la propriété de faire la double décomposition avec l'alcool amyléno-méthylique $H_2C<^{OH}_{N(C_5H_{10})}$ obtenu par l'addition de la pipéridine au méthanal. Dans la réaction du nitro-propane primaire sur cet alcool, deux molécules de ce dernier doivent donc agir sur chaque molécule du corps nitré. De fait, lorsqu'on ajoute du nitro-propane à cet alcool refroidi, une réaction lente s'établit ; après un'e certain temps, il se forme deux couches dont l'inférieure, mise sur l'acide sul-

avouer que ces chiffres n'ont pas une très grande valeur, car, à cause de la petite quantité de substance employée, un léger changement du volume gazeux détermine, comme j'ai pu m'en convaincre, des variations assez considérables dans le résultat.

[1]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXII, p. 33.

Digitized by Google

furique dans le vide, se prend après un temps assez considérable en une masse blanche déliquescente que je ne suis pas parvenu à cristalliser. Il m'a été impossible de vérifier si ce produit était le résultat d'une réaction totale.

$$CH_3 - CH_2 - C(NO_2)(CH_2 - N - C_5H_{10})_2$$

ou bien s'il provenait de l'action d'une molécule d'alcool sur une molécule de dérivé nitré et correspondait par conséquent à la formule

$$CH_3 - CH_2 - CHNO_2(CH_2 - N - C_5H_{10}).$$

En effet, le dosage d'azote qui, dans le cas des paraffines nitrées inférieures, suffit pour déterminer la formule, ne peut plus servir pour le dérivé du nitro-propane. La première formule exige 14.84 p. 100 d'azote, la seconde en demande 15.05 p. 100, et cette différence de 0.2 p. 100 n'est pas supérieure à l'erreur admise par la plupart des méthodes.

D. — Action du chlore sur le nitro-propane.

-Chloro-nitro-propane $CH_3 - CH_2 - CH{<}^{Cl}_{NO_2}$

Le nitro-propane réagit très facilement avec la soude ou avec la potasse caustiques : un atome d'hydrogène du groupement $CH_2(NO_2)$ est remplacé par le métal alcalin. Si l'on opère en solution alcoolique, surtout avec la soude, comme le sel sodique du nitro-propane est insoluble dans l'alcool, on obtient un précipité ; en solution aqueuse, au contraire, la réaction ne se manifeste que par un dégagement de chaleur. En effet, le sel sodique et le sel potassique du nitro-propane sont fort solubles dans l'eau.

Lorsqu'on fait passer dans la solution aqueuse du sel potassique un courant de chlore gazeux, il se manifeste une forte élévation de température et en même temps il se pro-

Digitized by Google

duit une huile verdâtre insoluble, qui n'est autre que le chloro-nitro-propane. La réaction se fait d'après l'équation

$$C H_3 . C H_2 . C H K (N O_2) + Cl_2 = K Cl + C H_3 . C H_2 . C H Cl (N O_2)$$

Cette huile, plusieurs fois lavée à l'eau et desséchée au moyen du chlorure de calcium, peut être rectifiée à la pression ordinaire.

Le chloro-nitro-propane est un liquide incolore, très mobile et très réfringent ; il a une odeur agréable, assez forte, une saveur douce, mais piquante, et un arrière-gout nauséabond. Sa densité à 15° est 1.205 ; il brûle avec une flamme blanchâtre bordée de bleu ; enfin il bout de 141° à 143°, sous la pression de 761 m. m., toute la colonne mercurielle du thermomètre étant dans la vapeur. Le chloro-nitro-propane forme avec la soude un précipité insoluble dans l'alcool, mais très soluble dans l'eau, même à froid.

Son isomère $C H_2 N O_2 — C H Cl — C H_3$, provenant de l'action de $P Cl_5$ sur l'alcool nitro-propylique secondaire $C H_2 N O_2 — C H (O H) — C H_3$, est un liquide incolore, d'une densité égale à 1.2361 à 15° et bouillant à 172° sous la pression de 749 m. m.[1]).

La méthode de Hofmann a donné pour la détermination de la densité de vapeur les chiffres suivants :

Poids de la substance	0.0339 gr.
Volume de la vapeur	67 c. c.
Pression barométrique	747 m. m.
Mercure soulevé	644 m. m.
Tension de la vapeur	103 m. m.
Température	130°.

La densité trouvée est donc de 4.26, alors que la densité théorique est 4.27.

Le dosage de l'azote d'après la méthode de Dumas a donné les résultats suivants :

---

[1]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXXII, No. 7, p. 32, 1896.

Digitized by Google

I. 0.2318 gr. ont donné 22.6 d'Az à 11°.5 et 759 m. m.
Donc 11.58 p. 100 d'azote, la quantité calculée est 11.34 p. 100.
II. 0.3515 gr. traités par la méthode de CARIUS pour le dosage du chlore ont donné 0.4146 de chlorure d'argent.
III. 0.4040 gr. traités par la même méthode ont donné 0.4412 gr. de Ag Cl.

Ces résultats en centièmes donnent 29.17 p. 100 et 27.01 p. 100; la théorie demandait 28.75 p. 100 de chlore.

E. — Action du méthanal sur le chloro-nitro-propane.

Alcool butylique normal primaire chloro-nitré
Nitro (2) chloro- (2) butanol.

$$CH_3 — CH_2 — CCl(NO_2)CH_2OH.$$

D'après ce que nous avons vu, les composés nitrés renfermant le chaînon CNO_2 encore hydrogéné sont capables de se combiner avec les aldéhydes pour donner par condensation des alcools nitrés [1]; il doit donc en être ainsi du chloro-nitro-propane $CH_3CH_2CHClNO_2$: ce corps doit pouvoir se combiner avec une molécule d'aldéhyde. C'est ce qui arrive en effet. Avec le méthanal, cette condensation est même assez vive : 12 gr. de chloro-nitro-propane [2]) traités par un excès d'aldéhyde [3]) ont donné, après introduction de quelques fragments de carbonate bipotassique solide, une élévation de température de 15° à 30°. La réaction s'accomplit dans les mêmes conditions que pour l'alcool nitro-buty-

---

[1]) Voir L. HENRY, Bull de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXX. No. 6, p. 340, 1895.

[2]) Comme le poids moléculaire du chloro-nitro-propane est 123.5, cette quantité ne représente que 0.1 de molécule.

[3]) Dans cette réaction, on peut employer un excès d'aldéhyde, car le chloro-nitro-propane ne renferme plus qu'un seul hydrogène capable de réagir sur les aldéhydes: il n'y a donc pas à craindre la formation de produit bihydroxylé, comme c'était le cas pour le nitro propane.

Digitized by Google

lique et les traitements ultérieurs sont identiques. La rectification du produit a cependant été plus difficile : à la première distillation sous pression raréfiée, la température n'a pas été de tout constante ; la seconde rectification n'a guère donné de meilleurs résultats : le liquide a commencé à bouillir à 115° et la température est montée à 160° pendant la distillation ; la pression était de 35 à 40 m. m. Enfin, à la troisième rectification, j'ai obtenu un liquide bouillant de 145° à 150°, sous une pression de 76 m. m.

L'alcool butylique normal chloro-nitré constitue un liquide sirupeux presque incolore, de densité 1.229 à 15° ; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool ordinaire, dans l'éther ; il a une odeur assez forte, agréable, quoique un peu piquante, une saveur douceâtre, brûlante, un arrière-goût nauséabond ; il brûle avec une flamme éclairante bordée de bleu. En somme, pour ses propriétés physiques, il ressemble beaucoup aux autres alcools nitrés.

La méthode de Hofmann a donné pour la densité de vapeur les résultats suivants :

Substance employée	0.0128 gr.
Pression atmosphérique	761.5 m. m.
Mercure soulevé	742 m. m.
Tension de la vapeur	19.5 m m.
Volume	102.4 c c.
Température.	100°.

Ces chiffres donnent comme densité 5.13 ; la densité théorique est 5.30.

Le dosage de l'azote par la méthode de Dumas a donné :

0.1823 gr. ont donné 14.6 c. c. d'Az à 14° et 759 m. m.
Donc 9.40 p. 100 d'azote, au lieu de 9.12 p. 100.

Le dosage du chlore de cette substance a été fort difficile ; la méthode de Carius donnait constamment 2 ou 3 p. 100 de trop peu. J'ai alors chauffé la substance en tube fermé avec une solution. concentrée de potasse caustique ; après dix heures de chauffe, j'ai traité le tout par le nitrate

Digitized by Google

d'argent fondu et j'ai dissous Ag_2O dans l'acide nitrique. Après filtration du précipité, j'ai dissous le chlorure d'argent formé dans l'ammoniaque pour le séparer de la silice provenant de l'attaque du verre par la potasse, puis j'ai reprécipité le chlorure d'argent par l'acide nitrique ; dans ces conditions, 0.1910 gr. de substance ont donné 0.1808 gr. de composé argentique, ce qui correspond à 23.41 p. 100 de chlore ; il fallait obtenir 23.13 p. 100 de cet élément.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de chimie générale de l'Université catholique de Louvain. C'est dire assez tout ce que je dois à M. le professeur Louis Henry.

Aussi suis-je heureux de présenter ici tous mes remerciements à ce savant maître, ainsi qu'à M. le professeur Paul Henry.

Digitized by Google

Sur les dérivés du nitro-isobutane primaire $(NO_2)CH_2 - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ [1])

PAR M. A. SHAW.

M. Louis Henry a fait connaître, il y a deux ans, une méthode de préparation synthétique d'alcools nitrés, renfermant le système $(NO_2)C - C(OH)$.

Cette méthode, classique aujourd'hui, consiste dans la condensation des aldéhydes avec les nitro-paraffines.

M. L. Henry a lui-même examiné les produits formés par l'addition des nitro-paraffines inférieures, le nitro-méthane, le nitro-éthane, le nitro-isopropane, à diverses aldéhydes.

J'ai examiné, à son invitation, les dérivés du nitro-isobutane primaire

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2(NO_2).$$

Je m'occuperai d'abord de ce corps lui-même.

Nitro-isobutane primaire

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2(NO_2)$$

méthyl$_2$nitro$_3$propane de la nomenclature nouvelle.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série. T. XXXIV, no. 12, p. 1019—1037, 1897.

Digitized by Google

Le nitro-isobutane primaire peut s'obtenir par l'action soit du bromure, soit de l'iodure d'isobutyle sur le nitrite d'argent.

La réaction du bromure d'isobutyle sur $AgNO_2$ ne s'établit qu'à la température d'ébullition de cet éther haloïde. On obtient environ 25 à 30 p. 100 de la quantité théorique du nitro-isobutane et plus de 50 p. 100 de nitrite d'isobutyle.

On voit par là que l'aptitude réactionnelle du bromure d'isobutyle est inférieure à celle de l'iodure : celui-ci réagit dès la température ordinaire et donne un rendement meilleur en dérivé nitré, environ 50 à 70 p. 100 de la quantité calculée de nitro-isobutane.

Pour préparer le nitro-isobutane à l'aide du bromure, voici quelles paraissent être les conditions les plus avantageuses :

Une molécule-gramme de nitrite d'argent parfaitement sec est mise à chauffer au bain-marie et au réfrigérant ascendant avec une molécule-gramme de bromure d'isobutyle sec. Après cinq à six heures de chauffe, la réaction est achevée ; le nitrite a pris la couleur jaune citron du bromure d'argent.

Après refroidissement, on extrait les produits formés par l'éther ; le bromure d'argent est soigneusement lavé à l'aide du même dissolvant. On éloigne l'éther au bain d'eau et les produits restants sont soumis à la distillation fractionnée.

Le liquide passant au-dessous de 110° est constitué de nitrite d'isobutyle (ébullition 97°), de bromure d'isobutyle (ébullition 92°) et de quelque peu d'eau.

Les portions passant entre 125° et 145° sont fractionnées à plusieurs reprises et donnent ainsi le nitro-isobutane pur, bouillant à 138° — 139° sous la pression de 755 m. m., toute la colonne mercurielle du thermomètre plongeant dans la vapeur.

Le nitro-isobutane constitue un liquide mobile, parfaitement incolore, d'une légère odeur de menthe, surnageant

Digitized by Google

à l'eau, dans laquelle il est à peu près insoluble ; il lui communique toutefois son odeur.

Sa densité à l'état liquide est 0.9870 à 7.5°.

Sa densité de vapeur a été trouvée, selon la méthode de Hoffmann, égale à 3.69 ; la densité calculée est 3.58.

Poids de la substance	0.0272 gr.
Volume de la vapeur	62.2 c. c.
Tension de la vapeur	95 m. m.
Température.	100°.

On y a trouvé 13.34 p. 100 et 13.10 p. 100 d'azote, suivant la méthode de Kjeldahl. La formule en demande 13.59 p. 100.

Dans la préparation du nitro-isobutane à l'aide du bromure d'isobutyle, outre le dérivé nitré et le nitrite d'isobutyle, il se produit encore des composés gazeux, constitués de N O et d'un gaz carboné brûlant avec une flamme éclairante, probablement l'isobutylène.

$$CH_2 = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Ces produits gazeux étaient abondants lorsque la réaction prenait une allure défectueuse, le Ag Br formé étant gris noirâtre.

Chloro-nitro-isobutane aldéhydique

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} NO_2 \\ Cl \end{matrix}$$

ou méthyl$_2$ chloro$_3$ nitro$_3$ propane.

Le nitro-isobutane se dissout facilement dans la solution aqueuse de la potasse et de la soude caustiques, en formant un composé métallique

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix}$$

analogue au sel formé par le nitro-méthane avec la soude, $CH_2Na(NO_2)$.

Digitized by Google

Lorsque, dans la solution aqueuse de ce sel, on fait passer un courant de chlore, on obtient le chloro-nitro-isobutane. L'échauffement produit par la réaction est assez intense pour qu'on doive refroidir. Il se dépose une huile lourde, qui, décantée et séchée sur du chlorure de calcium, fournit à la distillation le

$$\begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

bouillant à 151° — 152° sous la pression de 750 m. m.

Ce composé constitue un liquide mobile, parfaitement incolore, d'une légère odeur camphrée, agréable.

Il est plus lourd que l'eau au fond de laquelle il tombe et dans laquelle il est insoluble, mais il lui communique sa saveur aromatique et piquante. Il se dissout dans les alcalis. L'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions.

Sa densité à l'état liquide est 1.1470 à 13°.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4.58. La formule exige 4.74. Je fais remarquer qu'à l'état de vapeur, ce composé attaque quelque peu le mercure.

Poids de la substance	0.0325 gr.
Volume de la vapeur	63.5 c. c.
Tension de la vapeur	97 m. m.
Température.	100°.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivant :

I. 0.2631 gr. de substance ont fourni 22.5 c. c. d'azote, sous la pression de 758 m. m. et à 13°, selon la méthode de Dumas.
II. 0.3336 gr. de substance ont donné 0.3304 gr. de Ag Cl.
III. 0.2570 „ „ „ „ „ 0.2570 „ „

Ces chiffres correspondent à :

	Trouvé	Calculé
Azote p. 100	10.22	10.19 p. 100.
Chlore „	24.61 24.93	25.90 „

En sa qualité de dérivé nitré à chaînon bihydrogéné $HC_2 - NO_2$, le nitro-isobutane jouit de la propriété de se

Digitized by Google

condenser avec les aldéhydes suivant la règle formulée par M. L. Henry.

Sa capacité de condensation est égale à deux ; elle peut s'exercer en un ou en deux temps ; de là deux sortes de dérivés nitrés alcooliques :

1°. Avec une seule molécule d'aldéhyde, des alcools mono-atomiques mononitrés ;

2°. Avec deux molécules d'aldéhyde, des glycols mononitrés.

Je me suis spécialement occupé des dérivés correspondant au méthanal $H_2C = O$.

A. Condensation avec une molécule de méthanal.

β-Nitro-isobutylcarbinol

$$CH_2(OH) - CH(NO_2) - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

ou méthyl$_2$ nitro$_3$ butanol$_4$.

Un mélange équimoléculaire de nitro-isobutane et d'aldéhyde formique en solution aqueuse de 40 p. 100 ne manifeste spontanément aucune réaction.

Le carbonate potassique en fragments, qu'on y introduit comme agent axcitateur, parait être sans action ; mais vient-on à y ajouter une trace de potasse caustique, alors le mélange s'échauffe peu à peu jusqu'à une certaine température, ne dépassant guère 30° à 40°.

Dans une opération où l'on a mis en réaction 38 grammes d'hydrocarbure nitré et d'aldéhyde, la température s'est élevée de 12° jusqu'à 39°.

On voit par là que le pouvoir de condensation des nitroparaffines avec les aldéhydes diminue d'intensité à mesure que leur poids moléculaire s'élève.

La réaction s'effectue suivant l'équation :

Digitized by Google

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2(NO_2) + H_2C = O =$$

$$CH_2OH - CH(NO_2) - CH < \begin{matrix} HC_3 \\ HC_3 \end{matrix}$$

Après refroidissement, on épuise par l'éther. On chasse celui-ci au bain d'eau. Le produit brut est soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite. Les premières portions sont constituées d'aldéhyde et de nitro-isobutane qui ont échappé à la réaction.

Les produits bouillant à une température assez fixe sont redistillés une seconde fois et donnent alors le β nitro-isobutylcarbinol pur, bouillant à 138°-139° sous la pression de 38 m. m.

C'est un liquide incolore, limpide, ayant l'apparence de la glycérine. Sa vapeur irrite fortement les muqueuses de l'œil. Sa saveur est piquante et amère.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les solutions alcalines.

Sa densité à l'état liquide est égale à 1.0966 à 13°.

Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hoffmann, a été trouvée égale à 4.12 ; la densité calculée est 4.19.

Poids de la substance	**0.0136 gr.**
Volume de la vapeur	**102.2 c. c.**
Tension de la vapeur	**28 m. m.**
Température. . . . . . , . . .	**130°.**

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

I. 0.2238 gr. ont donné 19.5 c. c. d'azote à 13°, sous la pression de 750 m. m.
II. 0.1706 gr. ont donné 15.3 c. c. d'azote à 13°, et 750 m. m.
III. 0.3919 gr. ont donné 0.6492 gr. de CO_2 et 0.2865 gr. d'H_2O.
IV. 0.2435 gr. ont donné 0.4101 gr. de CO_2 et 0.1791 gr. d'H_2O.

Ce qui correspond à :

Trouvé.				Calculé.
45.31	p. 100	45.92	C_5	45.11
8.11	„	8.13	H_{11}	8.27
10.48	„	10.27	Az	10.52

Digitized by Google

Les propriétés du nitro-isobutanol tiennent à la présence des chainons $H\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO_2$ et $\underset{|}{CH_2}-OH$.

1°. Chaînon nitré $H\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO_2$.

Je n'ai pas été en mesure d'examiner les propriétés qui se rattachent au groupement. — NO_2, notamment ses produits de réduction.

J'ai dû m'en tenir à celles qui correspondent à la présence de l'hydrogène. Il y en a deux à mentionner : le caractère basique de H et la faculté de se condenser avec les aldéhydes.

Cette dernière propriété sera examinée plus loin.

La basicité du nitro-isopentanol

$$CH_2OH-CH(NO_2)-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

est due à l'existence d'un atome H et par conséquent égale à 1.

Avec la NaOH en solution alcoolique, le nitro-isopentanol dépose par l'addition de l'éther une masse solide formée d'aiguilles microscopiques d'une parfaite blancheur. Cette masse feutrée est lavée à l'alcool fort et séchée sur l'acide sulfurique.

Ce sel sodique

$$CH_2OH-CNa(NO_2)-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

est soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther, très soluble dans l'eau ; il est même déliquescent.

La solution concentrée est décomposée par l'acide carbonique de l'air ; il se forme Na_2CO_3 et le β-nitro-isobutylcarbinol libre, sous forme d'huile insoluble.

On peut le faire cristalliser de l'eau, sur l'acide sulfurique, dans le vide.

Digitized by Google

Le dosage du sodium comme sulfate a conduit aux chiffres suivants:

	I.	II.	Calculé.
Sodium p. 100	15.12	15.14	14.85.

La solution de ce sel sodique précipite les solutions minérales. Les colorations ou les précipités formés ont de grandes analogies avec ceux que produisent les sels des paraffines nitrées inférieures, le nitro-méthane par exemple.

Ainsi il précipite :

$CuSO_4$ en vert pomme, précipité assez dense, soluble dans les acides minéraux.

$Hg_2(NO_3)_2$ en gris-noir, soluble dans HNO_3.

$AgNO_3$ en blanc, si l'azotate d'argent n'est pas en excès ; sinon il noircit rapidement. Ce précipité en suspension dans l'eau donne à l'ébullition un beau miroir.

$SnCl_2$ en blanc, peu abondant. $BaCl_2$ en blanc.

$HgCl_2$, pas de précipitation.

Fe_2Cl_6 donne une coloration rouge sang ; après quelque temps, il se forme un dépôt brun.

2°. Chaînon alcool H_2C-OH.

La fonction alcool du nitro-isopentanol, en ce qui concerne le radical — OH, est mise en évidence par l'action du pentachlorure de phosphore et l'action des acides.

a. Action de PCl_5.

Le PCl_5 réagit intensément sur le nitro-isopentanol

$$CH_2OH-CH(NO_2)-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix};$$

il se dégage abondamment de l'acide chlorhydrique.

La réaction étant terminée, on soumet la masse à l'action de l'eau, pour détruire $POCl_3$, on lave, on décante l'huile formée que l'on dessèche sur du chlorure de calcium et que l'on rectifie. La fin de la distallation est marquée par un abondant dégagement de HCl, dû sans doute à la décom-

Digitized by Google

position des produits chloro-phosphorés resultant de l'action du $POCl_3$ sur le nitro-isopentanol.

Le chloro-nitro-isopentane ainsi formé.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH(NO_2) - CH_2Cl,$$

constitue un liquide incolore, à odeur piquante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout sous la pression de 758 m. m. vers 163°—170°.

Sa densité à l'état liquide est égale à 1.0416 à 15°.

La densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hoffmann, a été trouvée égale à 5.09 ; la densité théorique est 5.23.

Poids de la substance	0.0097 gr.
Volume de la vapeur	102 c. c.
Tension de la vapeur	15 m. m.
Température.	130°.

Dans un dosage de l'azote suivant la méthode de Dumas 0.1585 gr. ont donné 12.6 c. c. d'azote à 12° sous la pression de 760 m. m., soit 9.43 p. 100 d'azote; il fallait 9.18 p. 100.

Le dosage du chlore, par la méthode de Carius, a donné les chiffres suivants: 0.2244 gr. ont donné 0.2200 gr. de AgCl, soit 24.88 p. 100 de chlore; il faillait 23.36 p. 100.

b. Action de l'anhydride acétique.

Le mélange d'anhydride et du β nitro-isobutylcarbinol en quantités équimoléculaires ne réagit pas à la température ordinaire ; il est nécessaire de chauffer pendant quelques instants. Le produit distillé sous pression réduite donne, par fractionnement, le β nitro-isoamylacétate, ou méthyl$_2$ nitro$_3$ butyléthanoate$_4$, liquide plus ou moins jaunâtre, bouillant à 159° — 168° sous la pression de 38 m. m., d'odeur acétique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool.

La densité à l'état liquide est 1.0896 à 13°.

La densité de vapeur a été trouvée, selon la méthode de Hoffmann, égale à 5.48 ; la densité théorique est 6.08.

Digitized by Google

Poids de la substance	**0.0051 gr.**
Volume de la vapeur	**101 c. c.**
Tension de la vapeur	**10 m. m.**
Température.	**180°.**

0.1660 gr. ont donné 12 c. c. d'azote à 13° sous la pression de 755 m. m. soit 8.48 p. 100 d'azote; il faut 8. p. 100.

c. Action du mélange nitro-sulfurique.

On verse, goutte à goutte, dans le mélange des acides nitrique et sulfurique, le β-nitro-isobutylcarbinol, qui s'y dissout ; après quelques instants, un trouble se produit et une huile vient surnager. On la décante, on lave à l'eau et on obtient ainsi le

$$CH_2(NO_3) - CH(NO_2) - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix},$$

nitro-isoamylnitrate ou méthyl$_2$ nitro$_2$ butylnitrate$_4$ de la nomenclature nouvelle.

La présence simultanée des groupements (NO_3), (NO_2) dans la molécule rendrait dangereuse le distillation de ce produit ; je ne l'ai pas tentée.

Ce corps brûle vivement.

Sa densité à l'état liquide est égale à 1.2373 à 15°.

Le dosage de l'azote conduit aux chiffres suivants :

0.2008 gr. ont donné 26 c.c. d'azote à 14° sous la pression de 758 m. m., soit 15.39 p. 100 d'azote; il en faillait 15.73 p. 100.

B. — Condensation du nitro-isobutane primaire avec deux molécules de méthanal.

Formation du glycol hexylénique tertiaire mononitré

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - C(NO_2) < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}.$$

Digitized by Google

Ce corps représente l'éthane tétraméthylé symétrique,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

mononitré tertiaire et bihydroxylé ; dans la nouvelle nomenclature, ce serait le méthyl$_2$ nitro$_3$ méthylolbutanol$_4$.

Ce produit peut s'obtenir du nitro-isobutane : *a*. directement, par sa condensation avec deux molécules de méthanal ; *b*. indirectement, par la condensation du nitro-isopentanol avec le méthanal.

Cette seconde méthode est préférable, la réaction dans le premier cas n'étant pas complète.

On parvient, à la vérité, à séparer assez facilement les deux produits formés simultanément, par l'eau qui dissout le glycol nitré et laisse le nitro-isopentanol, qui y est insoluble.

La fixation de la molécule de méthanal sur le nitro-isopentanol ne s'accompagne que d'un dégagement de chaleur peu considérable.

On abandonne la solution aqueuse du glycol nitré sur l'acide sulfurique. Il en cristallise à la longue.

Ce glycol hexylénique mononitré

$$(CH_3)_2 - CH - C(NO_2) - (CH_2OH)_2$$

constitue un beau corps blanc, cristallisant en paillettes brillantes et onctueuses.

L'analyse a conduit aux chiffres suivants :

I. 0.2052 gr. ont donné 15.2 c. c. d'azote à 17° et sous la pression de 760 m. m.

II. 0.3580 gr. a donné 0.5700 de CO_2 et 0.2447 gr. d'H_2O.

Ce qui correspond à :

Calculé p. 100.		Trouvé p. 100.
44.17	C_6	44.04
7.97	H_{13}	7.70
8.59	N	8.52

Digitized by Google

Le poids moléculaire a été déterminé suivant la méthode cryoscopique :

I. 0.5654 gr. de substance dissoute dans 15 c. c. d'eau ont produit un abaissement du point de congélation de 0.44°.
II. 0.8687 gr. dans les mêmes conditions ont produit un abaissement de 0 65°.

Ce qui correspond au poids moléculaire :

	Trouvé	Calculé
I.	159	163.
II.	164	

C. — Condensation du nitro-isobutane avec l'éthanal.

La réaction de l'éthanal en solution aqueuse sur le nitro-isobutane semble être moins nette que celle du méthanal.

Il se forme en grande quantité de produits sirupeux qu'on ne parvient ni à distiller ni à faire cristalliser. On peut cependant conduire la préparation à bien de la manière suivante :

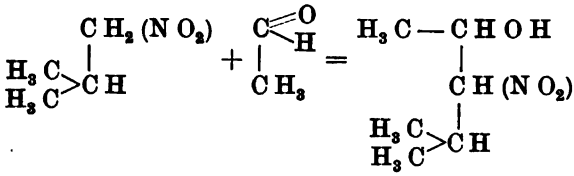
Au lieu de mélanger directement la solution de l'aldéhyde au nitro-isobutane, on ajoute à celui-ci quelques petits fragments de potasse caustique, on agite vivement ; puis on introduit dans le liquide l'aldéhyde dissoute dans l'eau.

Cette manière d'opérer se justifie, me parait-il, en considérant que le nitro-isobutane, quelque bien distillé qu'il soit, possède toujours une réaction acide (il renferme, ce me semble, de l'acide nitreux). Or l'aldéhyde acétique en contact avec une trace d'acide minéral se polymérise ; il peut se former alors des composés complexes qui constituent ces produits pâteux indistillables.

En opérant de la façon que je viens d'indiquer, on obtient environ 70 p. 100 de produit pur.

Digitized by Google

La réaction s'effectue suivant l'équation :



C'est l'iso-hexanol-mononitré ou le méthyle$_2$ nitro$_3$ pentanol$_4$ selon la nomenclature nouvelle.

Il constitue un liquide limpide, incolore, bouillant à 119° — 122° sous la pression de 38 m. m. Il est peu odorant, mais a une saveur fortement amère. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. Sa densité à l'état liquide est égale à 1.0533 à 13°. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, est égale à 4.30 ; il faut 5.06.

Poids de la substance	**0.0160 gr.**
Tension de la vapeur	**33 m. m.**
Volume de la vapeur	**100 c. c.**
Température.	**130°**

Ce chiffre trop faible tend à faire croire à une décomposition partielle, se produisant dans ces conditions.

L'azote, trouvé selon la méthode de Dumas, dans 0.1978 gr. est égal à 15.8 c. c. à 11°, sous la pression de 750 m. m. soit 9.39 p. 100 d'azote ; il faut 9.72 p. 100.

D. — Condensation de chloro-nitro-isobutane

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH<\!\!\begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix}$$

Avec le méthanal.

Le chloro-nitro-isobutane se condense aisément avec le méthanal. Etant monohydrogéné dans son chaînon actif

$$-CH<\!\!\begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix},$$

Digitized by Google

sa capacité de condensation est seulement égale à 1, conformément à la règle par M. L. Henry.

Il semble que son aptitude réactionnelle est plus développée que celle du nitro-isobutane lui-même. Voici les faits :

On a mélangé des quantités équimoléculaires de nitro-chloro-isobutane et de méthanal en solution aqueuse de 35 p. 100.

La réaction est déterminée par l'addition d'une petite quantité de carbonate bipotassique en fragments. Par l'agitation, le mélange s'échauffe progressivement d'environ 60°.

Après refroidissement de la masse, on extrait le produit formé par l'éther. On éloigne celui-ci et l'on rectifie le produit restant sous pression raréfiée.

Il en résulte le chloro-nitro-isopentanol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-C<\!\!\begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix}-CH_2(OH)$$

ou β chloro-nitro-isobutylcarbinol, dans la nomenclature nouvelle, le méthyl$_2$ chloro$_3$ nitro$_3$ butanol.

Ce corps constitue un liquide incolore, assez épais, sans odeur appréciable à froid, mais très irritant en vapeur. Il bout à 153° sous la pression de 36 m. m. ; insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à l'état liquide est égale à 1.2587 à 13°.

La densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 5.73 ; la densité calculée est 5.77.

Poids de la substance	**0.0091 gr.**
Volume de la vapeur	**104.5 c. c.**
Tension de la vapeur	**13 m. m.**
Température.	**130°**

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. 0.2174 gr. ont donné 15.3 c. c. d'azote à 12°, et 752 m. m.

II. 0.3368 gr. ont donné 0.2870 gr. d'AgCl, suivant la méthode de Carius.

Digitized by Google

Ce qui correspond aux chiffres suivants :

	Trouvé p. 100.	Calculé p. 100.
Azote	8.38	8.25
Chlore	21.16	21.26

Il est assez remarquable qu'il existe, sous le rapport de la volatilité et de la densité à l'état liquide, les mêmes différences entre le chloro-nitro-isobutane et son produit de condensation avec le méthanal, qu'entre le nitro-isobutane lui-même et son produit d'addition à l'aldéhyde formique.

Voici les chiffres :

a) Volatilité.

					Différences.
$CH_2(NO_2)-C_3H_7$	bout sous pression de		750 m. m.	à 138°	14°
$ClCH(NO_2)-C_3H_7$	id.	id.	750 id.	à 152°	
$CH_2OH-CH(NO_2)-C_3H_7$	id.	id.	36 id.	à 139°	14°
$CH_2OH-CCl(NO_2)-C_3H_7$	id.	id.	36 id.	à 153°	

b) Densité.

			Différences.
$CH_2(NO_2)-C_3H_7$,	densité à	7° = 0.9871	0.1599
$ClCH(NO_2)-C_3H_7$,	id.	13° = 1.1470	
$CH_2OH-CH(NO_2)-C_3H_7$,	id.	13° = 1.0966	0.1621
$CH_2OH-ClC(NO_2)-C_3H_7$,	id.	13° = 1.2587	

E. — Condensation de l'acroléine avec le nitro-méthane.

Je me suis d'abord occupé, en commençant ces recherches, de l'étude des produits de condensation de l'acroléine $H_2C=CH-CHO$ avec les paraffines nitrées.

Il en devait résulter des alcools nitrés non saturés. On aperçoit tout de suite l'intérêt que doivent présenter des composés de cette nature.

Malheureusement les essais auxquels je me suis livré et auxquels j'ai consacré beaucoup de temps, vu la diffi-

Digitized by Google

culté de se procurer l'acroléine à l'état de pureté, sont restés infructueux, et j'ai dû abandonner cet objet de recherches.

L'acroléine en solution aqueuse se combine à la vérité aisément et vivement avec le nitro-méthane, sous l'action excitatrice du carbonate bipotassique, mais le produit de cette condensation est une huile épaisse, insoluble dans l'eau, indistillable et incristallisable.

On sait avec quelle facilité l'acroléine se polymérise. Il est à croire que cette aptitude persiste à un degré éminent dans ses produits de condensation avec le nitrométhane.

Ce travail a été fait au laboratoire de recherches de l'Université de Louvain. C'est assez dire tout ce que je dois à la bienveillance de MM. les professeurs Louis et Paul Henry.

Je les prie d'agréer l'expression de toute ma reconnaissance

Digitized by Google

Sur la transformation réciproque des acide tartrique droit, racémique et tartrique inactif (antitartrique),

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

En parcourant la littérature sur la transformation réciproque de ces trois acides, deux remarques se présentent. D'abord, la transformation n'a été étudiée que qualitativement ; en second lieu, on s'est borné entre des limites de température très restreintes.

Or, il a été impossible d'étudier jusqu'ici cette transformation d'une manière plus complète et quantitative, pour les raisons suivantes.

1°. La méthode suivie était toujours celle de M. Jungfleisch [1]) ; c'est-à-dire qu'on chauffait ces acides en vase clos avec un peu d'eau à des températures entre 155° — 175°. Si la température choisie était moins élevée, la transformation n'avait pas lieu, ou du moins se ralentissait extraordinairement ; on était donc obligé de chauffer entre 155° — 175°. Mais alors il y a décomposition considérable des acides. Dans les tubes se trouve une masse très foncée ; ils s'ouvrent sous forte pression ; bref, tous ceux qui ont préparé les acides racémique et antitartrique selon la méthode Jungfleisch auront obtenu la conviction, qu'elle ne se prête pas à une étude quantitative des transformations.

---

[1]) C. r. 75, 439 et 1769.

Digitized by Google

2°. On n'a pas eu de méthode suffisante pour séparer quantitativement les acides tartrique, racémique et antitartrique.

3°. Pour découvrir facilement si la transformation a lieu, quoique en petite proportion à des températures moins élevées, il faut pouvoir constater des traces de chacun des acides en présence d'une quantité considérable des autres. Or, on ne connait nulle méthode propre à ce but.

Voici les résultats, obtenus par d'autres chimistes. C'est surtout M. Jungfleisch à qui on les doit (l. c.). Lorsqu'il prolonge suffisamment l'action de la chaleur (175°) sur l'acide droit, humecté d'un peu d'eau, il parvient à faire disparaître complétement cet acide. En chauffant de la même manière (vers 175° en vase clos avec de l'eau) de l'acide racémique ou de l'acide tartrique inactif purs, il n'a pu trouver aucune trace d'acides tartriques droit ou gauche dans les produits. L'acide inactif pur, chauffé à 175°, se transforme en acide racémique, partiellement dans chaque opération, mais de plus en plus complétement si l'on répète les traitements. Réciproquément, quand on chauffe, toujours dans les mêmes conditions, de l'acide racémique, il se transforme partiellement en acide inactif et la production de ce dernier s'arrète à un certain point, quelque temps qu'on prolonge ensuite l'action de la chaleur. Lorsqu'on opère entre 170° et 155°, on observe que la quantité d'acide tartrique inactif formé ou subsistant va en augmentant.

On trouve dans la littérature quelques indications d'une transformation de l'acide droit, à des températures moins élevées. Ainsi, M. Dessaignes[1]) a obtenu les deux autres acides en faisant bouillir l'acide droit avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué pendant au moins 400 heures; aussi, il a constaté que l'acide antitartrique se transforme dans ces conditions partiellement en acide racémique.

---

[1]) **A. 136,** 213; **A. spl. 2,** 244.

Digitized by Google

M. Meissner[1]) trouva que l'activité optique de l'acide droit disparaissait en 8 heures environ, quand il faisait bouillir 100 gr. d'acide, 350 gr. de soude caustique et 700 gr. d'eau à un réfrigérant ascendant. Tant qu'on peut conclure de ces expériences, il a obtenu principalement de l'acide racémique et seulement une portion très faible d'acide antitartrique. Cependant, la méthode de séparation, suivie par lui, étant loin d'être irréprochable, il a perdu une certaine quantité de l'acide anti, comme on verra plus tard (p. 79).

Parce que la méthode de M. Jungfleisch est insuffisante pour une étude plus détaillée des transformations réciproques des trois acides, j'ai fait préparer par M. Boeseken un éther de l'acide tartrique droit, dans le but de le soumettre à l'action prolongée de la chaleur et d'étudier ainsi la transformation. J'ai choisi l'éther di-isobutylique (qui avait été préparé par la méthode de M. Anschütz[2]) à cause de son pouvoir rotatoire considérable ; il serait donc possible de déterminer quantitativement sa transformation par la diminution de son activité optique. De plus, il a un point d'ébullition très élevé (323° — 325°) et ne se décompose pas sensiblement en le chauffant pendant 72 heures à une température de 200°. Malheureusement, la transformation après ce temps était presque nulle. L'éther montrait, il est vrai, une petite diminution du pouvoir rotatoire après une distillation sous pression réduite (qui fut nécessaire parce qu'il avait pris une couleur brune) ; mais cette diminution était due à une saponification. Car en le saponifiant tout à fait, on ne pouvait découvrir dans l'acide libre un des deux autres.

Cependant, cette expérience indiquait la voie à suivre. Quand l'éther ne se transforme pas dans des conditions où l'acide le fait, on peut supposer que ce sont les ions d'hydrogène qui facilitent la transformation. Si cette supposition

---

[1]) B. 30, 1574. [2]) B 13, 1177.

Digitized by Google

était juste, il devrait être possible d'exécuter la transformation encore beaucoup plus facilement, en chauffant l'acide tartrique droit avec un acide fort, p. e. l'acide chlorhydrique. En effet, les expériences de M. Dessaignes, citées ci-dessus, semblaient confirmer cette supposition ; et celles que je décrirai ci-dessous ont conduit au même résultat.

Avant d'entrer dans les détails de cette recherche, il est nécessaire de décrire ; 1°. comment on peut découvrir des traces de l'un des acides (tartrique, racémique et antitartrique) en présence d'une quantité considérable des autres ; 2°. une méthode pour séparer les trois acides quantitativement.

Méthode microchimique pour l'analyse qualitative d'un mélange des trois acides.

(en commun avec M. le Dr. Böeseken).

Ce sont les sels de calcium des trois acides qui se prêtent très bien pour ce but. Le tartrate droit de calcium cristallise en prismes, terminés par des faces d'une position caractéristique ; avec un faible agrandissement (environ 90 fois) les prismes font l'effet d'être terminés par deux lignes croisées. Parfois les cristaux se présentent sous forme de trapèzes ; et quand ils sont très minces, mais encore assez longs, on ne voit rien des faces terminales, les cristaux ont alors l'aspect de rectangles.

Le racémate de chaux cristallise en parallélogrammes à angle aigu ; souvent on les voit réunis en une petite étoile, d'une forme un peu irrégulière. Ce sel est beaucoup moins soluble que le tartrate droit et l'antitartrate de calcium. Pour l'obtenir en cristaux convenables, il est quelquefois nécessaire de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué, de diluer beaucoup, de faire bouillir cette solution et de la sursaturer ensuite avec de l'ammoniaque. En laisant refroidir des cristaux convenables pour l'examen microscopique se séparent.

Digitized by Google

L'antitartrate de chaux, cristallisant lentement, se présente en forme de carrés de peu d'épaisseur ; cependant, quand les cristaux ont eu l'occasion de se séparer lentement, leur épaisseur est plus grande. Quand la cristallisation a été plus vite, on a souvent des parallélogrammes, dont parfois les deux côtés, formant l'angle obtus se sont réunis en une courbe. La solubilité de ce sel est moindre que celle du tartrate et plus grande que celle du racémate.

Pour découvrir les trois acides dans un mélange, on en dissout un peu (0.1 gr. p. e.) dans environ 30 c.M³. d'eau on sursature avec de l'ammoniaque, on fait bouillir et on ajoute ensuite du chlorure de calcium. Quand le mélange contient une quantité appréciable d'acide racémique, il se sépare déjà à chaud du racémate de calcium. On laisse refroidir complétement ; le mieux est de laisser le tout en repos pendant quelques heures. Avec une baguette de verre on porte alors un peu du précipité sur un porte-objet, ce qui se fait facilement si l'on décante d'abord le liquide. En examinant le précipité sous le microscope, on découvrira facilement les cristaux de tartrate droit et d'antitartrate. Quand les cristaux du racémate sont difficiles à reconnaître, on agira avec le précipité comme nous venons de le décrire.

Quand il s'agit de découvrir des traces de tartrate et d'antitartrate dans le racémate, il est nécessaire de concentrer la liqueur-mère du racémate de calcium sur un bain-marie. En laissant refroidir, on découvrira facilement dans les cristaux formés les deux sels.

Quand il n'y a que des traces d'acide racémique dans de l'acide tartrique ou antitartrique, ceux-ci sont précipités d'abord par le chlorure de calcium. Dans la plupart des cas, il suffit de décanter la liqueur-mère encore tiède et de la laisser en repos pendant plusieurs heures pour obtenir une cristallisation du racémate. Seulement quand il s'agit de traces très minimes, il sera nécessaire de concentrer encore la liqueur sur le bain-marie.

Pour découvrir des traces d'acide antitartrique, il est très

Digitized by Google

avantageux de précipiter d'abord les acides tartrique droit et racémique avec de la potasse sous forme de leurs sels acides, de filtrer, et de chercher dans le filtratum l'acide antitartrique de la manière indiquée.

Il faut encore remarquer que les cristaux de tartrate droit et de racémate se forment le mieux dans une liqueur ammoniacale, tandis que l'antitartrate donne surtout de beaux cristaux quand la liqueur est très faiblement acidulée d'acide acétique. En cas de doute sur la présence d'antitartrate on fera bien de reprendre le précipité à chaud avec très peu d'acide chlorhydrique, d'y ajouter un peu d'acétate de sodium et de le laisser se cristalliser.

Les figures ci-dessous sont des reproductions de microphotographie des trois sels.

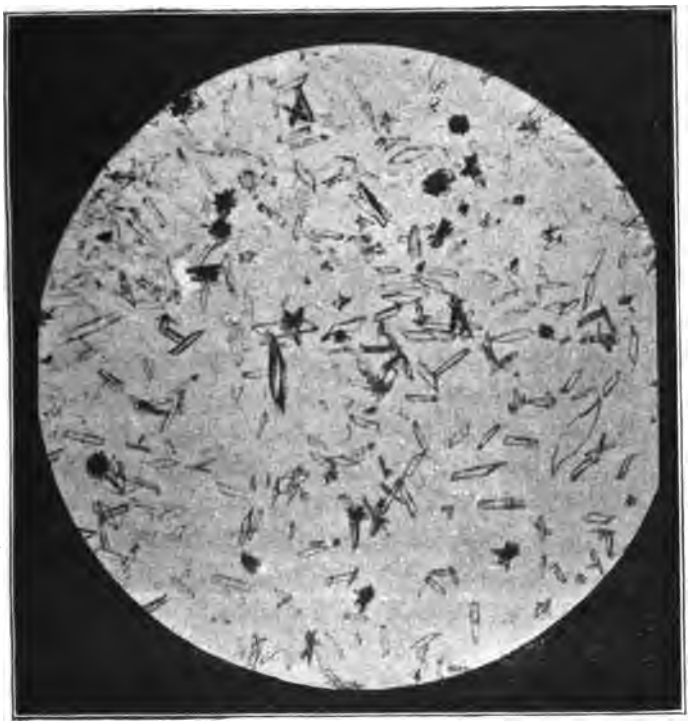
Tartrate droit de chaux.

Digitized by Google

Antitartrate de chaux.

Autres formes de l'antitartrate de chaux.

Digitized by Google



Racémate de chaux.

Méthode d'analyse quantitative d'un mélange des acides tartrique droit, racémique et antitartrique.

(en commun avec M. le Dr. Bösseken).

1. La solution, contenant les trois acides, est concentrée au bain-marie jusqu'à ce qu'une cristallisation commence à se former. On laisse le tout en repos jusqu'au lendemain. L'acide racémique, grâce à sa très faible solubilité dans une solution concentrée des deux autres acides, s'est séparé quantitativement ; on essore très soigneusement à la trompe.

Digitized by Google

2. Le filtratum sirupeux est dilué un peu ; on neutralise la moitié avec de la potasse, puis on y ajoute l'autre moitié ; le tartrate acide de potasse se sépare. On laisse en repos jusqu'au lendemain.
3. On essore soigneusement à la trompe, on lave une fois le tartrate acide avec très peu d'eau, puis on le sèche et le pèse.
4. Le filtratum est neutralisé avec de l'ammoniaque ; on y ajoute très peu d'acide acétique, de sorte que la liqueur est faiblement acide, on la dilue, on la porte à l'ébullition et on précipite l'acide antitartrique avec du chlorure de calcium. Le lendemain on filtre et l'on pèse l'antitartrate de calcium.

Il y a une certaine difficulté à saisir le moment, où il faut cesser à évaporer la solution primitive des trois acides ; car il est clair qu'on obtient aussi des cristaux d'acide tartrique droit, quand on pousse l'évaporation trop loin. Les analyses suivantes prouvent pourtant qu'il est très bien possible d'obtenir des résultats suffisants.

I. Mélange contenant 2 gr. de chacun des acides [1]).

Obtenu par évaporation 2 gr. d'acide racémique. La liqueur-mère fut diluée à 20 c.M³. ; 10 c.M³. en furent neutralisés avec de la potasse (indicateur la phénolphtaleïne) ; on y ajoute ensuite les dix autres. Le tartrate acide de potasse qui se sépara pesait 2.3 gr., correspondant avec 1.85 gr. d'acide tartrique droit. L'antitartrate de calcium pesait 3.2 gr. correspondant avec 2 gr. d'acide (anhydre). L'acide

II. Mélange contenant $^1/_2$ gr. d'acide racémique, 5 gr. d'acide tartrique droit, et $^1/_2$ gr. d'acide antitartrique (de 0.8 gr. de sel de calcium).

---

[1]) L'acide antitartrique étant hygroscopique, on ne le pesait pas comme tel, mais comme sel de calcium (3.2 gr.) qui fut décomposé avec de l'acide sulfurique et de l'alcool. Le filtratum du gypse, dont l'alcool fut chassé, contenait donc les 2.0 gr. d'acide anhydre, avec lequel les autres acides furent mêlés.

Digitized by Google

L'analyse, exécutée exactement suivant I donna : 0.37 gr. d'acide racémique, 4.8 gr. d'acide tartrique droit, et 0.45 gr. d'acide antitartrique anhydre.

Etude systématique des transformation de l'acide tartrique droit, de l'acide racémique et de l'acide antitartrique sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Armé des méthodes, décrites plus haut, il était possible d'étudier ces transformations d'une manière plus rigoureuse que mes devanciers. J'ai encore fait construire un appareil qui permettait de tenir la température durant plusieurs jours parfaitement constante. Il consistait en une bouilloire cylindrique en cuivre avec un tube latéral, muni d'un réfrigérant ascendant. Dans l'intérieur du cylindre se trouvait un statif, pouvant porter 12 tubes scellés d'environ 12 c. m. de longueur et 2 c. m. de diamètre extérieur. L'appareil avait un bord plat, muni d'un anneau de cuir ; le couvercle, muni d'un thermomètre, pouvait être pressé fortement sur cet anneau au moyen de six vis d'acier. En introduisant dans l'appareil des liquides ou un mélange de liquides on pouvait maintenir la température constante tant qu'on voulait, en faisant bouillir son contenu. J'ai introduit dans l'appareil des tubes scellés, contenant chacun 6 gr. d'acide pur (prouvé par la méthode microchimique décrite) et 4 c. m.^{3} d'acide chlorhydrique normal. De temps à temps un tube était enlevé de l'appareil pour analyser son contenu suivant les méthodes décrites.

J'ai opéré aux températures de 109°, 120°, 130°, 140° et 155° ; la première fut obtenue par du toluène bouillant, les autres jusqu'à 140° avec des mélanges de toluène et de xylène ; enfin la température de 155° par un mélange de xylène et d'aniline.

Voici d'abord réunis en un tableau les résultats des expériences.

Digitized by Google

Acide tartrique droit.

Température.	Durée de la chauffe en heures.	Il s'est formé en p. 100.		Observations.
		ac. racém.	ac. antitartr.	
109°	48	—	—	point de changement; seulement une teinte jaunâtre très légère.
	120	—	moins d'un p. 100	teinte jaunâtre très légère.
120°	42	—	7	Tension faible d'acide carbonique. Ces tubes ont déjà été chauffés 120 heures à 109°. Couleur jaunâtre du contenu.
	106	trace douteuse	8.3	
130°	42	trace	12	Ce tube a été chauffé d'abord 120 heures à 109° et 106 heures à 120°. Tension sensible. Coloration en jaune-brun clair. Avec la réaction microchimique, l'acide racémique se montrait incontestablement.
	42	—	5.6	Ce tube a seulement été chauffé à 130°. Tension faible; coloration légère.
	100	moins d'un p. 100	16	Ce tube à été aussi chauffé à 109° et à 120°. Tension considérable. Couleur légèrement brune. Purifié avec du charbon animal.
	100	moins d'un p. 100	11.5	Ce tube a été chauffé seulement à 130°. Tension considérable. Couleur jaune-clair.
140°	42	moins d'un p. 100	8.8	Chauffé seulement à 140°. Tension assez faible. Couleur jaune.
	100	3	16	Chauffé seulement à 140°. Tension peu considérable. Couleur brune. Purifié avec du charbon animal.
155°	4.	6.7	18	Chauffé seulement à 155°. Tension très considérable. Couleur brune. Purifié avec du charbon animal.

Digitized by Google

Je n'ai pas poussé la température plus haut, à cause de la tension déjà très considérable dans les tubes. On voit par ce tableau que la formation de l'acide antitartrique précède d'une manière très prononcée celle de l'acide racémique. Ce n'est qu'à 155° que ce dernier acide commence à apparaître en proportion un peu plus considérable.

Acide racémique.

Température.	Durée de la chauffe en heures.	Acide antitartr. en p. 100	Observations.
130°	68	rien	Point de tension ou de coloration. L'acide est parfaitement inattaqué.
	100	7.7	Tension faible.
140°	42	12	On a regagné environ 88 p. 100 de l'acide racémique. La transformation se fit donc à peu près sans réactions secondaires. Tension faible. Chauffé seulement à 140°.
	100	19	Tension considérable. Regagné 63.3 p. 100 de l'acide racémique. Coloration brun-clair.
155°	44		La tension fut tellement considérable qu'en ouvrant le tube, tout son contenu liquide fut projeté dehors.

Acide antitartrique.

Température.	Durée de la chauffe en heures.	Acide racémique p. 100.	Observations.
130°	100	7	Tension et coloration faible.
140°	42	2	Tension plus forte que dans les expériences correspondantes avec les deux autres acides.
	100	10	Tension considérable et plus forte que dans les expériences correspondantes avec les deux autres acides.
155°			La tension était si considérable que le tube éclata en mille pièces en l'ouvrant à la lampe.

Digitized by Google

Dans les produits de transformation des acides racémique et antitartrique, on a toujours cherché, s'il s'y trouvait de l'acide tartrique ; mais, comme il était à prévoir, sans le trouver.

On voit par les tableaux de l'acide racémique et antitartrique, qu'il y a transformation réciproque de ces deux acides. A 140° la formation de l'acide antitartrique est à peu près le double de la réaction inverse dans des temps égaux. Cela explique la prépondérance de l'acide antitartrique dans les produits de transformation de l'acide tartrique. D'après ce qui précède, on doit s'en former l'idée suivante. D'abord il se forme de l'acide antitartrique. Ce n'est qu'à 140° pendant 100 heures que la formation de l'acide racémique acquiert une certaine importance. Il y a alors 3 p. 100 de cet acide sur 16 p. 100 d'acide antitartrique ce qui répond à 15.6 p. 100 d'acide racémique et 84.4 p. 100 d'acide antitartrique dans l'acide transformé. Or, dans le tableau de l'acide antitartrique, on voit qu'à 140° pendant 100 heures ils ne s'en transformait que 10 p. 100 en acide racémique ; il faut donc admettre qu'il peut se former aussi directement l'acide racémique de l'acide tartrique ; d'autant plus qu'à 140° pendant 100 heures la transformation d'acide racémique en acide antitartrique est déjà 19 p. 100, ce qui doit donc affaiblir sensiblement la quantité d'acide racémique.

Voici encore une remarque générale sur ces transformations. Pour que la configuration des groupes autour d'un atome de carbone asymétrique devienne l'inverse, il est nécessaire et suffisant, que deux de ces groupes changent de place. On peut donc poser la question : lesquels changent de place ? Parce que dans le cas des acides en question, d'une part toute transformation est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, d'autre part la transformation est nulle quand on empêche son dégagement par éthérification (p. 70), il est bien vraisemblable qu'ici le groupe carboxyle se détache pour changer de place avec un autre groupe, qu'on ne saurait encore désigner.

Digitized by Google

Transformation des acides tartrique, racémique et antitartrique sous l'influence d'hydroxylions (soude caustique).

D'après ce qui précède, il me semblait nécessaire de vérifier les expériences de M. Meissner (l. c.). En effet, ce savant faisait bouillir de l'acide tartrique droit avec un grand excès de soude caustique ; le résultat était qu'il obtenait principalement de l'acide racémique et seulement une très petite quantité d'acide antitartrique. Ce résultat me parut invraisemblable pour les raisons suivantes. D'abord la température à laquelle il opérait n'était que 118°, comme je l'ai observé ; alors, s'il y avait transformation, on pouvait s'attendre à ce qu'il se formât principalement de l'acide antitartrique. Car on a observé dans beaucoup de cas que les ions d'hydrogène et d'hydroxyle agissent dans le même sens, quoique avec une vitesse très différente. En second lieu, mes observations ont fait voir que, la transformation de l'acide tartrique sous l'influence d'ions d'hydrogène devenant considérable, on obtenait toujours les acides racémique et antitartrique tous deux en assez grande quantité, vu que ces acides se transforment l'un dans l'autre dans les circonstances données.

Pour pouvoir préciser ce qui se passe avec l'acide tartrique sous l'influence des ions hydroxyle, j'ai fait bouillir dans un appareil de cuivre, muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de 100 gr. d'acide tartrique, 350 gr. de soude caustique et 700 gr. d'eau pendant huit heures, comme le prescrit M. Meissner ; mais j'ai prélevé chaque heure 100 c.M.³. du liquide ; parce que son volume total était environ 800 c.M³., chaque portion correspondait avec 12.5 gr. d'acide tartrique. Ces huit portions furent traitées de la manière suivante : On neutralisait avec de l'acide chlorhydrique ; on se délivrait d'un petit excès par l'acétate d'ammoniaque. Par un excès de chlorure de calcium on

Digitized by Google

précipitait à chaud les trois acides (tartrique, racémique et antitartrique. On agitait de temps à temps pour éviter une sursaturation de la liqueur-mère, et on filtrait les sels de calcium le lendemain. On les séchait à 110° — 120° et on les pesait, puis on calculait la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre en liberté les acides. Dans ce but les sels de calcium sont portés dans environ 50 c.M³. d'eau bouillante, à laquelle on ajoute successivement la quantité calculée d'acide sulfurique. On fait bouillir encore quelques moments ; quand le liquide est un peu refroidi, on y ajoute son propre volume d'alcool. Après refroidissement complet on essore à la troupe ; le filtratum, contenant les trois acides à l'état libre, est évaporé au bain-marie ; pour chasser les dernières traces d'alcool, on reprend le résidu par de l'eau et on évapore de nouveau. A partir de ce moment, on suit la méthode décrite ci-dessus (p. 73 et 74) pour la séparation des trois acides. Il se présentait cependant la difficulté, que l'acide racémique se séparait mal à cause de la grande proportion d'acide antitartrique qui s'était formée, ce qui fait que la liqueur-mère est plus sirupeuse. Dans le traitement avec la potasse (p. 74) il se précipitait donc encore du racémate acide de potasse. Mais parce que l'acide tartrique avait disparu dès la seconde portion (voyez ci-dessous), le sel acide de potasse, réduit par calcul à l'acide libre, fut additionné à l'acide racémique gagné comme tel.

Je résume dans le tableau ci-dessous le résultat de l'analyse des huit portions.

Digitized by Google

Acide tartrique droit (température 118°)

Durée de la chauffe en heures.	Il est formé en p. 100.		Poids total des sels de calcium.	Observations.
	ac. racém.	ac. antitartr.		
1/2	12.5			
1	15	20	17.2	Point de coloration; point de formation d'acide carbonique. Proportion forte d'acide tartrique inaltéré.
2	46.3	31.5	17.2	Point de coloration; point de formation d'acide carbonique. D'après l'analyse microchimique, l'acide tartrique a complètement disparu dès ce moment.
3	52	30.8	16.6	Coloration légèrement jaune; point d'acide carbonique.
4	50	30.8	16.6	Coloration légèrement jaune; formation d'un peu d'acide carbonique.
5	52	29	17.2	Coloration légèrement jaune; formation un peu plus prononcée d'acide carbonique.
6	53	27	17.4	Coloration légèrement jaune; formation un peu plus prononcée d'acide carbonique.
7	59	28	17.1	Coloration jaune foncé; formation évidente d'acide carbonique.
8	61.6	24	13.8	Coloration jaune foncé; formation considérable d'acide carbonique.

Ce tableau donne lieu aux remarques suivantes.

1°. La colonne 4 donne le poids des sels de calcium, tels qu'ils sont précipités des portions originales de 100 c.M³. Leur poids devrait correspondre à 12.5 gr. d'acide. En réalité, ces poids n'indiquent que 10.8 — 10.4 gr. d'acide, le dernier seulement 8.6 gr. d'acide. Cependant, parce qu'il s'est formé après huit heures une quantité considérable d'acide carbonique, les acides doivent avoir été décomposés

Digitized by Google

dans ce dernier cas. Mais quant au déficit des autres portions, il faut supposer que la précipitaion des acides sous forme de leurs sels de calcium est moins complète que d'ordinaire, par la présence de la quantité considérable du sel marin qui se trouvait dans la solution.

2°. Les pour cent dans les colonnes 2 et 3 se relatent aux chiffres de la colonne 4. Dès la deuxième heure, quand tout l'acide tartrique a déjà disparu, on pourrait s'attendre à ce que la somme des chiffres correspondants de la deuxième et troisième colonne soient 100, tandis qu'elle est entre 80 et 90. Des pertes doivent donc avoir eu lieu qui ont leur cause dans la précipitation incomplète des sels de calcium dans les circonstances données. Je l'ai vérifié en partant de 12.1 gr. d'antitartrate de calcium, qui furent traités par l'acide sulfurique etc., comme je l'ai décrit. J'ai obtenu 10.9 gr. Une même expérience en partant de 7.1 gr. d'acide racémique, redonna 6.3 gr. Ces pertes sont donc du même ordre que celles qu'indique le tableau. Le tartrate de calcium, étant le plus soluble des trois sels, peut donc aussi avoir échappé en petite quantité à l'attention par le mode de traitement. Les chiffres mentionnés dans le tableau ne sont donc qu'approximatifs ; cependant, ils peuvent donner une idée suffisante de la marche de la réaction.

En cequi concerne les transformations, ces résultats donnent lieu aux remarques suivantes. On voit que d'abord la quantité d'acide antitartrique est plus grande que celle de l'acide racémique.

Déjà après deux heures tout l'acide tartrique a disparu; dès ce moment on a donc seulement la transformation réciproque des acides racémique et antitartrique. Le tableau montre que la quantité du premier augmente aux dépens de celle du second ; tandis qu'après huit heures, avec une lessive si concentrée, la destruction des deux acides commence à prendre de plus fortes dimensions.

Il suit de cette recherche une methode à la fois très

Digitized by Google

simple et très avantageuse pour se procurer les acides racémique et antitartrique, combinaisons assez difficiles à préparer par la méthode de Jungfleisch, suivie jusqu'ici même en ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'acide tartrique (cequi est cependant déjà une amélioration considérable). En effet, on n'a qu'à faire bouillir 100 gr. d'acide tartrique pendant 3 heures avec 350 gr. de soude caustique et 700 gr. d'eau à un réfrigérant ascendant pour obtenir environ 50 gr. d'acide racémique et 30 gr. d'acide antitartrique. Parce qu'il n'y aura aucun obstacle à prendre une plus grande quantité d'acide tartrique, les deux stéréo-isomères sont dès lors des corps très facilement accessibles [1]).

M. E. Fischer a transformé plusieurs acides, dérivés des monoses, en leurs stéréo-isomères par une ébullition avec la pyridine ou la quinoléine. Il a observé que c'est toujours l'atome du carbone α, auquel le changement des groupes a lieu. Il sera intéressant d'essayer si cette isomérisation ne sera pas plus facile à l'aide d'alcali caustique, et s'il sera possible de l'étendre sur les autres atomes asymétriques de ces acides. J'ai déjà attaqué des expériences dans cette direction.

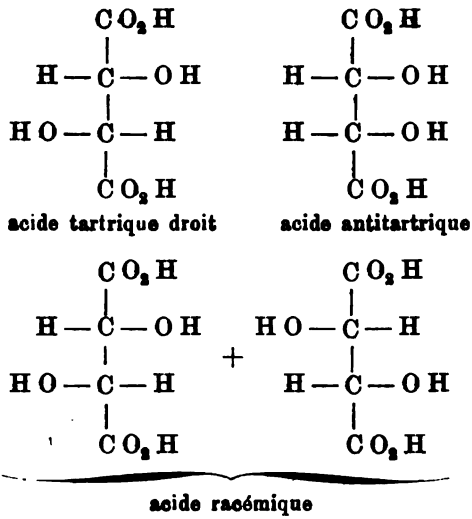
Considérations théoriques.

Les formules stériques des acides tartrique, racémique et antitartrique sont les suivantes :

---

[1]) M. Böeseken a poursuivi cette recherche, en faisant bouillir les acides avec des quantités variées et de concentration différente d'alkali. Il a démontré, que par l'attaque avec un lessive diluée il se forme aussi d'abord l'acide antitartrique, et plus tard l'acide racémique, donc tout-à-fait analogue à l'action de l'acide chlorhydrique dilué. M. Böeseken donnera le détail de ses expériences dans un numéro prochain de ce Recueil.

Digitized by Google



On voit par ces formules que, pour la transition de l'acide tartrique en acide antitartrique, il est nécessaire qu'il y ait changement de la position des groupes à *un* des atomes asymétriques ; que pour le changement de l'acide tartrique en acide racémique les *deux* atomes asymétriques doivent entrer en jeu. Quand l'acide antitartrique se transformera en acide racémique, il est nécessaire que dans la moitié de l'acide le changement de groupes ait lieu à l'*un* des atomes asymétriques, dans le reste à l'autre. La probabilité de ce changement est égale pour les deux atomes asymétriques. Enfin, quand l'acide racémique donne de l'acide antitartrique, une transposition doit avoir lieu à *un* atome asymétrique de chacun de ses composants.

Dans l'attaque très modérée de l'acide tartrique par de l'acide chlorhydrique, on voit se former d'abord l'acide antitartrique ; beaucoup plus tard apparaît l'acide racémique. Il y a donc d'abord changement à seulement un des atomes asymétriques. Ce fait est remarquable, parce que la position des deux atomes asymétriques dans la molécule est tout-à-fait égale ; on serait donc plutôt tenté de supposer que le changement de groupes aux deux atomes asymétriques

Digitized by Google

devrait avoir lieu en même temps, de sorte que la moitié de l'acide droit se transformât en acide gauche, ces deux s'unissant pour former l'acide racémique. Cependant, dans cette hypothèse, la formation de l'acide antitartrique serait impossible en partant de l'acide tartrique ou de l'acide racémique, parce que dans tous les deux cas, il n'y a que changement de groupes à un des atomes asymétriques. Il faut donc admettre que la structure asymétrique de ces molécules est la cause de cette transformation unilatérale.

Il se soulève encore la question suivante; l'acide racémique se forme-t-il directement de l'acide tartrique, ou ce dernier doit-il passer par l'acide antitartrique. Il me semble qu'il n'y ait pas de difficulté à accepter la première supposition, même quand on voit se former en premier lieu l'acide antitartrique. Car, si ce dernier prend naissance par une action très modérée sur l'acide tartrique droit, il est bien vraisemblable que par une action plus énergique le changement des groupes ait lieu aux deux atomes asymétriques à la fois. Aussi le calcul sur p. 78 favorise cette supposition.

Dans les expériences avec la soude caustique on voit disparaître rapidement l'acide tartrique, tandis que la transformation ultérieure de l'acide antitartrique en acide racémique va beaucoup plus lentement. La raison en est peut-être que, tant qu'il existe encore de l'acide tartrique droit, il se combine à l'acide gauche pour former l'acide racémique, tandis que dans la formation de l'acide racémique de l'acide antitartrique, tous les deux composants de ce premier doivent prendre naissance.

Il me reste le devoir agréable de mentionner le secours dévoué et excellent de M. le Dr. Boeseken dans l'exécution de la partie expérimentale de ce travail.

Groningue, Décembre 1897.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe du fer,

PAR *M.* F. H. VAN LEENT.

En recherchant du plomb dans l'étamure du fer blanc, j'ai eu l'occasion d'observer la réaction dont Rose fait mention au sujet de la séparation de l'étain des autres métaux au moyen de l'acide azotique. L'étain recouvrant la feuille de fer fut gratté avec un couteau en acier dur, de sorte qu'il se détachait, en outre du métal destiné à l'analyse, une portion relativement notable de fer. Ce mélange fut traité avec de l'acide azotique d'un poids spécifique 1.2 et après la fin de la réaction le liquide fut évaporé à sec sur le bain-marie. Le produit délayé avec de l'eau se dissout complètement. Rose qualifie ce fait comme très curieux [1]; c'est en effet une exception à la règle, d'après laquelle on devrait s'attendre à retenir l'étain à l'état d'oxyde et d'obtenir le fer en solution. Pour éviter cet inconvénient pendant l'analyse de bronzes contenant du fer et de l'étain Frésenius conseille de précipiter l'étain avec de l'acide sulfurique ou de l'azotate d'ammonium dans la solution des chlorures métalliques obtenus par des traitements successifs avec de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique [2]. Afin d'étudier quelle combinaison de l'étain

---

[1]) Rose. Analytische Chemie II, p. 284.

[2]) Frésenius. Quantitative Analyse I, p. 624 et 625.

Digitized by Google

aurait pu s'être formée, j'ai traité des mélanges de fer pulvérisé et d'étain en fins granules ou en minces copeaux avec le susdit acide azotique, puis j'ai évaporé jusqu'à siccité et j'ai dissous dans de l'eau. La formation d'un azotate d'étain était bien peu probable, vu la grande instabilité de ces combinaisons qui se décomposent facilement par l'échauffement. Pour obtenir une grande solubilité il faut avoir soin, pendant l'évaporation, de mélanger l'azotate ferrique qui adhère aux parois de la capsule en porcelaine à l'oxyde stannique se trouvant au fond.

Dans ces expériences j'ai trouvé que la quantité minimum de fer qui tient en solution une quantité convenable d'étain est environ d'un cinquième à un sixième de ce dernier. De petites quantités de fer, p. c. 0.03 gr. sur 1 gr. d'étain, ne dissolvent que peu de l'autre métal. Avec 0.05 gr. de fer une partie de l'oxyde stannique est rendue soluble, et le résidu muqueux est très difficile à recueillir sur un filtre. Le produit sec attire de l'eau au contact de l'air, et devient mou et gluant. Délayé avec de l'eau il s'amollit d'abord, puis il se dissout assez rapidement. On peut aussi traiter séparément l'étain et le fer avec de l'acide azotique, puis réunir les produits de la réaction. Après l'évaporation jusqu'à siccité on trouvera que l'oxyde stannique, d'abord insoluble, a passé à l'état soluble.

La solution est additionnée de deux fois son volume d'acide azotique concentré. Il se sépare alors un précipité légèrement jaunâtre, qu'on laisse se déposer et qu'on lave une ou deux fois par décantation avec de l'acide azotique, p. s. 1.2. Puis on le recueille sur un filtre en papier durci. La liqueur-mère ne contient pas d'étain, la combinaison étant complétement insoluble dans l'acide azotique passablement concentré. Il est inutile d'essayer d'éliminer tout le fer par plusieurs lavages ou par précipitation réitérée produit redissous, puisqu'il retient obstinément une quantité de fer, qu'il est difficile d'amoindrir, même avec de grandes quantités de dissolvant. Le précipité est séché dans un

Digitized by Google

exsiccateur à vide sur de la potasse caustique ou de la chaux vive.

Après la dessiccation il se présente sous forme de grumeaux résineux et durs. Arrosés avec de l'eau ils sont réduits en poudre en décrépitant tant soit peu, puis la masse s'amollit et finit par se dissoudre lentement en donnant une solution visqueuse. Avec peu d'eau on peut obtenir un produit gélatineux ressemblant à l'acide silicique. Pendant la conservation dans l'exsiccateur la solubilité s'amoindrit graduellement, de sorte que de vieilles préparations ne cèdent que peu d'étain à l'eau. La solution contient l'étain à l'état d'acide métastannique, comme il sera démontré par les expériences suivantes : Pour observer la conduite envers les différents réactifs, on fait bien de dissoudre une partie du précipité non séché.

L'acide azotique en excès, l'acide sulfurique dilué et l'acide oxalique, ces derniers même en petite quantité, donnent un précipité dans la solution. On obtient le même résultat en faisant bouillir le liquide. Il est remarquable que la solution primitive, qui contient donc relativement beaucoup de fer, ne soit pas précipitée par l'ébullition. Aussi l'on peut évaporer jusqu'à siccité cette solution sans que le composé stannique devienne insoluble, tandis que la solution du produit purifié abandonne un résidu insoluble par la dessiccation sur le bain-marie.

L'hydrogène sulfuré précipite un sulfure vert-brun foncé dans le liquide, acidulé d'un peu d'acide chlorhydrique. Le sulfure ne se dépose que lentement. Bichromate de potasse : Précipité jaune offrant quelque ressemblance avec le chromate de plomb.

Soude caustique : Précipité blanc, très incomplétement soluble dans un excès du réactif.

Chlorure stanneux : Dans la solution faiblement acide un précipité jaune.

L'acide chlorhydrique ajouté en excès sépare l'acide métastannique qui est redissous par l'ébullition. Dans cette

Digitized by Google

solution bouillie l'hydrogène sulfuré précipite le sulfure stannique jaune ordinaire. Le chlorure dit métastannique avait donc passé à la modification ordinaire.

En évitant un excès d'acide chlorhydrique on prévient la séparation de l'acide métastannique. Cette solution conservée à froid donne avec le chlorure de césium ou de rubidium un précipité blanc et amorphe, qui ne se dépose que lentement. La solution bouillie donne au contraire bientôt les cristaux caractéristiques du chlorostannate de césium ou de rubidium. D'après M. Behrens on distingue de cette manière les deux modifications de l'acide stannique [1]).

Comme je n'ai pu obtenir l'acide métastannique soluble à l'état de pureté, je l'ai analysé tel qu'il se présentait après la précipitation avec l'acide azotique. Puisqu'il retient si énergiquement du fer et de l'acide azotique, j'ai fait ces expériences en me plaçant au point de vue, indiqué par M. van Bemmelen dans ces recherches sur les corps dits „hydrogels" [2]). L'acide métastannique a été sèché dans un exsiccateur à vide sur de la potasse caustique ou de la chaux vive, et analysé après des séjours de différente longueur dans ce milieu. J'ai dosé la perte en poids par calcination, la quantité des oxydes ferrique et stannique et l'acide azotique. La séparation du fer de l'étain dans le résidu calciné fut effectué en le chauffant avec un mélange de soude et de soufre.

En dissolvant la masse fondue dans de l'eau on obtient on liquide coloré en vert, à cause de la solubilité du sulfure de fer comme l'a remarqué Rose [3]). En faisant digérer, après avoir ajouté du chlorure d'ammonium, tout le fer se dépose. Le sulfure n'est cependant pas tout à fait pur, il contient encore un peu de sulfure d'étain ; il est

---

[1]) Behrens: Analyse qualitative microchimique, page 93.

[2]) Van Bemmelen: Ce recueil tome VII (1888) pages 91 et 101, 102, 103 etc. Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1888, page 90, etc.

[3]) l. c. page 284.

Digitized by Google

donc nécessaire de le dissoudre dans de l'acide chlorhydrique dilué, après l'avoir recueilli sur un filtre. Puis on passe un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide, on le sépare du sulfure d'étain déposé, et on chasse par l'ébullition l'hydrogène sulfuré de la liqueur filtrée. Ensuite le fer est transformé en sel ferrique par l'eau oxygénée, et précipité avec de l'ammoniaque. Le résidu calciné représente l'oxyde ferrique. Pour le dosage de l'étain dans quelques échantillons, j'ai préféré de traiter le liquide vert avec de l'acide chlorhydrique, de le saturer avec de l'hydrogène sulfuré et de calciner avec précaution, en ajoutant un peu de carbonate d'ammonium, le sulfure d'étain pour obtenir l'oxyde stannique. La liqueur filtrée servait au dosage du fer. L'acide azotique fut dosé d'après la méthode de M. Schloesing.

Analyses.

A. L'acide métastannique, précipité avec de l'acide azotique et lavé une fois par décantation avec de l'acide azotique dilué, fut séché dans le vide sur de la chaux vive pendant cinq jours (*a*), pendant quinze jours (*b*).

Substance.	Perte en poids par calcination.
a. 0.6562 gr.	0.1448 gr. = 22.1 p. 100
b. 0.5620 „	0.0938 „ = 16.7 p. 100.

	Oxyde d'azote.	Acide azotique (Az_2O_5).
a. 1.2528 gr.	57.4 c. c. d'Az O à 18.5° et 760 m. m.	10.2 p. 100.
b. 1.4776 „	60.6 „ „ „ 18.5° „ 760 „	9.1 p. 100.

B. L'acide métastannique fut divisé en deux parties qui furent séchées sur de la potasse caustique dans un vide aussi complet que possible. La matière formait une couche mince.

a. Analysé après cinq jours :

Substance.	Perte en poids par calcination.	Oxyde ferrique.
0.6576 gr.	0.1414 gr. = 21.5 p. 100	0.0474 gr. = 7.2 p. 100.
	Calculé pour la matière calcinée 9.2 p. 100.	

	Oxyde d'azote.	Acide azotique (Az_2O_5).
1.8730 gr.	70.7 c. c. d'Az O à 16° et 767 m. m.	8.5 p. 100.

Digitized by Google

Après vingt-deux jours :

Substance.	Oxyde d'azote.	Acide azotique ($Az_2 O_5$).
0.8684 gr.	29.8 c. c. d'Az O à 15° et 769 m. m.	7.8 p. 100.

b. La seconde partie analysée après dix neuf jours :

1.8184 gr.	64.2 c. c. d'Az O à 14° et 760 m. m.	8 p. 100.

C. Préparé comme A. Analysé après dix, et vingt-cinq jours dans le vide :

Substance.	Perte en poids par calcination.	Oxyde ferrique.
a. 0.5456 gr.	0.1094 gr. = 20.1 p. 100	0.0396 gr. = 7.3 p. 100
b. 0.7742 „	0.1342 „ = 17.3 p. 100	0.0574 „ = 7.4 p. 100.

Calculé pour la matiere calcinée 9.1 et 9 per 100.

Afin d'observer l'influence de la chaleur sur la perte en acide azotique une préparation fut conservée dans un lieu, où la température s'élevait souvent à 35°, à cause de la présence d'un bain-marie chaud. La dessiccation s'opérait alors très rapidement.

a. Analysé après neuf jours :

Substance.	Oxyde d'azote.	Acide azotique ($Az_2 O_5$).
0.8598 gr.	28.4 c. c. d'Az O à 13° et 770 m. m.	7.6 p. 100.

b, Après vingt deux jours :

0.7626 gr.	24 c. c. d'Az O à 11.5° et 759 m. m.	7.2 p. 100.

Dans une portion préparée cet été, et conservée pendant plusieurs semaines dans le vide, la teneur en acide azotique s'était même abaissée jusqu'à 4.6 p. 100 $Az_2 O_5$. La perte en poids par calcination fut trouvée alors dans cet échantillon à 20.3 p. 100. Les grumeaux avaient un aspect opaque et étaient très peu solubles.

Les analyses démontrent, que dans l'exsiccateur la substance perd constamment de l'eau et de l'acide azotique, puis, qu'il n'y a aucune relation constante entre l'oxyde ferrique et l'acide azotique. On peut donc dire, que l'azotate ferrique, s'il existe dans le précipité, est une combinaison peu stable qui se décompose aussi dans ces circonstances, ensuite que la teneur en fer est presque constante après un

Digitized by Google

lavage avec de l'acide azotique, et qu'on a grande peine de la diminuer encore. Ces résultats sont en concordance avec les observations, faites par M. van Bemmelen sur les hydrogels de l'oxyde stannique, qui ont une composition variant selon la pression de la vapeur d'eau et retenant obstinément d'autres substances. Pour dissoudre ces substances en partie on a besoin de grandes quantités de dissolvant.

Les échantillons qui ont été conservés longtemps dans l'exsiccateur et qui par suite ont perdu de leur eau et de leur acide azotique, sont devenus peu solubles. La solution de l'acide métastanniques apparemment sec possède une réaction fortement acide. En neutralisant le liquide aussi exactement que possible, avec de la soude décinormale et de la phénolphtaléine, comme indicateur, tout l'acide métastannique est précipité. Le résultat de l'analyse volumétrique est passablement d'accord avec le dosage de l'acide azotique. 1.7760 gr. du précipité sec = 37.3 c. c. de soude $^1/_{10}$ N = 11.3 p. 100 $Az_2 O_5$. Trouvé d'après la méthode Schloesing 9.7 p. 100.

Le point où la liqueur est neutre ne peut être déterminé exactement, la coloration de la phénolphtaléine disparaissant lentement, à cause de la présence de l'acide métastannique qui possède déjà une réaction acide. L'acide métastannique est redissous en ajoutant en faible excès d'acide azotique. Il semble donc, que cette modification de l'acide stannique ait besoin d'une certaine quantité d'acide azotique ou d'azotate ferrique pour conserver sa solubilité.

J'ai examiné encore comment se comportent envers l'oxyde stannique quelques azotates de métaux, appartenant au groupe du fer, à savoir les azotates de chrome, d'aluminium, de nickel, de cobalt et de manganèse. Sur 1 gr. d'étain j'employai 3 gr. d'azotate de chrome ou d'aluminium cristallisé et 1 gr. des azotates des autres métaux. Les sels ayant été ajoutés à l'étain le tout fut traité avec de l'acide azotique et évaporé soigneusement jusqu'à siccité.

Digitized by Google

Il résulte alors, que les azotates de chrome et d'aluminium exercent la même action que l'azotate ferrique, et que l'oxyde stannique devient soluble. Les azotates des autres métaux le laissent intact. En résumé je crois pouvoir conclure, que l'oxyde stannique est rendu soluble seulement par les azotates dérivés des oxydes $M_2 O_3$, tandis que cette propriété n'appartient pas à ceux des oxydes M O. Puis, que l'oxyde stannique se présente alors dans une modification soluble de l'acide métastannique, et appartenant à la classe des corps dits hydrogels. Qu'il me soit permis, en terminant ce mémoire, de témoigner ma reconnaissance à M. Hoogewerff pour quelques renseignements utiles, qu'il a bien voulu me donner.

Amsterdam, Novembre 1897.

Digitized by Google

Sur la recherche microchimique du perchlorate dans le nitrate de sodium du Chili,

PAR *M.* M. VAN BREUKELEVEEN.

M. Sjollema, directeur de la station agronomique de Groningue, a le premier fixé l'attention sur le fait, que l'action nuisible sur la plante du nitrate de soude du Chili, observée quelquefois depuis 1896, doit être attribuée à ce que ce nitrate contient souvent du perchlorate. D'autre part aussi on a fait des observations à ce sujet.

Vu la grande valeur qu'aurait en ce cas une réaction exacte et facile sur le perchlorate dans l'examen de ce nitrate, M. Hoogewerf a prié son collègue M. Behrens de bien vouloir prêter son attention à ce sujet. M. Behrens a proposé la réaction microchimique suivante.

Lorsqu'on porte un peu de $Rb\,Cl$ sur le porte-objet, contenant une goutte d'une solution de perchlorate, des cristaux rhombiques de $Rb\,Cl\,O_4$ se forment, qui sont très peu solubles. Par l'addition d'une petite quantité d'une solution aqueuse diluée de $K\,Mn\,O_4$, à la solution sur le porte-objet, les cristaux de $Rb\,Cl\,O_4$ sont colorés distinctement par le permanganate qu'ils absorbent, tandis que le liquide se décolore à peu près. Ce fait a facilité de beaucoup l'observation des cristaux du $Rb\,Cl\,O_4$.

Par cette réaction on peut démontrer encore nettement le perchlorate dans une goutte d'une solution de 0.03 gr. de $K\,Cl\,O_4$ dans 30 c. c. d'eau ; la présence de $Na\,Az\,O_3$ diminue cependant la sensibilité de la réaction.

Dans une solution dans 10 c. c. d'eau de 5 gr. d'un nitrate de soude du Chili, contenant 0.6 p. 100 de perchlorate (calculé comme $K\,Cl\,O_4$) on ne peut observer la

Digitized by Google

réaction qu'à peine. Si le nitrate contient plus de 0.6 p. 100 de perchlorate, la réaction sera plus nette, on n'a qu'à diluer la solution jusqu'à ce que la réaction se présente à peine, pour pouvoir déterminer approximativement la teneur en perchlorate. D'autre part nous devons faire observer, qu'à force de diluer le liquide on fait accroître la sensibilité de la réaction, qui finirait par être égale à celle qu'on trouve dans une solution exempte de $Na N O_3$.

Par recristallisation d'un nitrate de soude du Chili contenant moins de 0.6 p. 100 de perchlorate, nous n'avons pas réussi à concentrer le perchlorate, soit dans les cristaux, soit dans la lessive-mère. En procédant de la manière suivante il a été possible cependant de précipiter une grande partie du nitrate de la solution, et de concentrer ainsi le perchlorate dans la lessive-mère. De cette manière on peut démontrer dans le nitrate de soude du Chili de 0.6 à 0.2 pour cent de perchlorate. Dans ce but on dissout 10 gr. de nitrate dans 10 c. c. d'eau chaude, on ajoute 50 c. c. d'alcool de 95 p. 100, on chauffe jusqu'à l'ébullition, et l'on fait refroidir le liquide à l'air pendant 1 à 2 heures ; puis on sépare la solution alcoolique claire, qu'on évapore ensuite au bain-marie, et on dissout le résidu dans le moins d'eau possible.

Dans cette solution on recherche le perchlorate avec du $Rb Cl$ en petits cristaux et un peu d'une solution de $K Mn O_4$. Avec quelques essais on pourra encore déterminer approximativement entre 0.2 et 0.6 pour 100 de perchlorate

On fera bien de prendre une telle quantité de solution de permanganate, qu'après la réduction partielle qui a lieu quelquefois la goutte sur le porte-objet prenne, quand on tient le porte-objet sur un papier blanc, une nuance rose peu visible. Ce n'est qu'en employant trop de solution de permanganate de potasse, qu'on risque de confondre les cristaux de perchlorate avec ceux de $Rb Mn O_4$, qui sont plus foncés et plus minces.

Digitized by Google

Sur la nitration du benzoatemethylique et sur l'éther méthylique de l'acide orthonitrobenzoïque,

PAR M. H. J. TAVERNE.

Dans l'étude des produits qui se forment lorsqu'on soumet la benzamide et ses dérivés méthylés, ainsi que ses homologues, à l'action de l'acide azotique réel, se présentait la question, quelle serait la marche de la nitration du benzoate méthylique ou en d'autres termes : le groupe OCH_3 a-t-il une influence sur la place que va occuper le groupe nitro ?

J'ai opéré de la façon ordinaire, c'est à dire une partie de l'éther (point d'ébull. 198°) fut versée par petites quantités à la fois dans cinq parties d'acide azotique réel, refroidi par de l'eau glacée. L'échauffement ne fut que minime et une oxydation n'eut pas lieu. En versant immédiatement la solution acide dans l'eau glacée il s'en sépara une matière solide qui fut recueillie par filtration et lavée. L'eau-mère saturée par le carbonate de sodium se troubla et fut épuisee par l'éther. En évaporant la solution éthérée j'obtins une petite quantité d'un liquide huileux, qui selon l'examen n'était pas du benzoate méthyllique inattaqué.

Le produit nitré solide fut cristallisé par l'alcool méthyllique bouillant, les premiers cristaux déposés avaient leur point de fusion à 78°, tandis que le liquide mère en fournit encore du point du fusion 78°.5 ce qui correspond à celui qui est

Digitized by Google

indiqué[1]) pour l'éther méthylique de l'acide métanitrobenzoïque.

Restait à savoir quel serait le second produit, le liquide huileux. Il ne pouvait être l'éther de l'acide paranitrobenzoïque, qui se fond à 96° et je présumais qu'il constituait l'éther méthylique de l'acide orthonitrobenzoïque inconnu.

J'ai alors tâché de me procurer ce corps selon la méthode d'éthérification indiquée par V. Meyer[2]). J'ai dissout 2 gr. d'acide orthonitrobenzoïque dans 40 gr. d'alcool méthylique absolu et je fis passer dans cette solution un courant d'acide chlorhydrique sec pendant trois heures.

Après un repos d'environ 24 heures j'ai versé le produit dans 300 c. c. d'eau ; la matière insoluble qui s'en sépara fut reprise par l'éther et la solution éthérée agitée, d'abord avec une très faible lessive de soude ensuite avec de l'eau, puis séchée avec du chlorure de calcium et enfin évaporée.

Le poids du résidu était moins qu'un gramme et par conséquent le rendement n'est que très faible ; aussi ai-je récupéré une grande partie de l'acide nitrobenzoïque employé, en acidifiant la soude qui avait servie à traiter la solution éthérée.

J'ai essayé alors une autre méthode d'éthérification. Cinq grammes de l'acide furent digénés avec un mélange d'un gramme d'acide sulfurique et dix grammes d'alcool méthylique pendant trois heures au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après le refroidissement la solution fut versée dans l'eau, ce qui s'en sépara fut repris par l'éther qui fut traité aussi avec une faible lessive de soude et avec de l'eau. Après l'évaporation je n'obtins qu'environ deux grammes, et l'acide non entré en réaction fut retrouvé dans la soude. Dans une autre expérience j'ai

---

[1]) Chancel Annal 72. 275 indique comme température de fusion 70° mais en préparant cet éther au moyen du chlorure de l'acide métanitrobenzoïque et l'alcool méthylique je me suis convaincu que son point de fusion se trouve entre 78° et 79°.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges 1894, p. 510.

Digitized by Google

chauffé 5 gr. de l'acide nitrobenzoïque avec 15 gr. d'alcool méthylique absolu et $1^1/_2$ gr. d'acide sulfurique pendant 6 heures et j'obtins $2^1/_2$ gr. de l'éther.

J'ai enfin préparé l'éther par le sel d'argent et l'iodure de méthyle. L'acide orthonitrobenzoïque, additonné d'un peu d'eau, fut neutralisé par l'ammoniaque et précipité par l'azotate d'argent. L'orthonitrobenzoate d'argent fut cristallisé par l'eau et séché à 110°. En mêlant des quantités équivalentes de ce sel avec de l'iodure de méthyle, une vive réaction eut lieu que j'ai modérée en refroidissant. Après 24 heures j'ai extrait le produit par l'éther qui évaporé laissait un résidu contenant de l'iode. Je l'ai dissout alors dans de l'alcool, versé dans l'eau et repris par l'éther. Cette solution éthérée fut traité avec de la soude et de l'eau comme auparavant. Elle fournit un résidu liquide, faiblement jaunâtre. Le rendement était à peu près quantitatif.

Dans une distillation sous pression réduite à 22 m. m. il passait presque totalement à 183°. En le faisant bouillir avec de l'eau de baryte, il est saponifié et fournit l'acide orthonitrobenzoïque. Son poids spécifique déterminé à l'acide de la balance de Westphal fut trouvé de 1.2855 à 20°; en le refroidissant il se congèle et son point de fusion fut trouvé à —13°. C'est un liquide oléagineux, réfringent, soluble dans l'éther, l'alcool méthylique et éthylique, le chloroforme et le benzène, insoluble dans l'essence de pétrole, on peut même le précipiter au moyen de ce liquide de sa solution éthérique. Il est presque inodore et cependant à l'état très dilué sa vapeur répand une odeur très agréable. Par une lessive de potasse ou de soude il se colore fortement.

L'analyse donna le résultat suivant :

0.2058 gr. donnèrent 0.071 gr. H_2O et 0.4006 gr. CO_2.
0.288 gr. fournirent 19.8 c. c. Az à 754 m. m. et 16°.

Donc:	Trouvé		Calculé p. $C_6H_4AzO_2CO_2CH_3$
	53.08 p. 100	C	53.03
	3.83	H	3.87
	7 95	Az	7.73

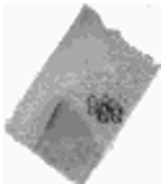
Digitized by Google

Connaissant maintenant suffisamment les propriétés de l'orthonitrobenzoate méthylique, j'ai examiné le produit liquide obtenu comme produit ascessoire dans la nitration du benzoate méthylique. Ce produit fournit en le saponifiant par l'eau de baryte un sel barytique duquel j'ai séparé par l'acide chlorhydrique, l'acide orthonitrobenzoïque ayant le point de fusion 145°. Les autres propriétés correspondaient à celles de l'éther obtenu par synthèse. C'est donc l'orthonitrobenzoate méthylique qui s'est formé en même temps que le métanitrobenzoate, quoiqu'en moindre quantité, dans la nitration du benzoate méthylique.

La nitration du benzoate méthylique se passe donc comme celle de l'acide benzoïque lui même et le groupe CH_3 ne semble avoir aucune influence sur la réaction.

Leide, Décembre 1897. *Laboratoire de chimie organique de l'Université.*

Digitized by Google



100

Sur la séparation des acides ortho- et métanitrobenzoïque,

PAR *M.* H. J. TAVERNE.

Les propriétés de l'orthonitrobenzoate méthylique (décrites dans la note précédente) p. e. son état liquide à la température ordinaire, sa facile solubilité dans l'alcool méthylique, qui diffèrent beaucoup de celles du métanitrobenzoate éveillèrent l'idée, qu'en passant par les éthers méthyliques on pourrait séparer les acides ortho- et métanitrobenzoïque.

La méthode ordinaire employée jusqu'ici se fait par les sels de barium, mais elle ne donne pas toujours un résultat suffisant, à moins qu'on ne sacrifie la majeure partie du mélange. Celle qui est faite par les éthers méthyliques est meilleure comme on le verra.

J'ai d'abord examiné s'il serait possible de séparer suffisamment un mélange des deux éthers ; pour cela j'ai fait fondre ensemble 7.5 gr. de la combinaison méta et 2.5 gr. du composé ortho. Ce mélange sépara des cristaux par le refroidissement, pourtant je l'ai entièrement dissout dans une très petite quantité d'alcool méthylique bouillant. Les cristaux qui se séparèrent par le refroidissement furent éloignés et lavés avec un peu d'alcool méthylique froid, puis comprimés entre du papier buvard. Leur poids était de 6.9 gr., le point de fusion fut trouvé à 79°. Le liquide mère fournit encore 0.4 gr. de cristaux du point de fusion 78°.5. Le résidu liquide constituait l'éther ortho presque

Digitized by Google

pur, car par la saponification au moyen de l'eau de baryte et l'addition d'acide chlorhydrique j'obtins l'acide orthonitrobenzoïque du point de fusion 145°. Les deux éthers se laissent donc séparer facilement et la pureté du dérivé méta peut être constatée aussi par l'absence de l'odeur caractéristique qu'à le dérivé ortho à l'état dilué.

J'ai appliqué cette méthode à un mélange des deux acides comme on l'obtient par la nitration ordinaire de l'acide benzoïque [1]). En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution méthylalcoolique c'est principalement l'acide métanitrobenzoïque qui fournit l'éther et le peu de l'acide orthonitrobenzoïque [2]) qui est transformé se laisse alors facilement éloigner, comme je l'ai démontré ci-dessus par cristallisation du métanitrobenzoate méthylique dans l'alcool méthylique.

Aussi avec le mélange des éthers nitrés, obtenu par la nitration du benzoate de méthyle, le résultat ne laissait rien à désirer.

En saponifiant les éthers séparés au moyen d'eau de baryte on obtient facilement les acides.

Leide, Décembre 1897. *Laboratoire de chimie organique de l' Université.*

---

[1]) Liebermann. Ber. d. D. chem. Ges. 10, p. 862.

[2]) Voir aussi Kellas. Zeitschr. f. physikal. Chem. 1897. p. 219.

Digitized by Google

102

Jean—Guillaume Retgers.

„Le minéralogiste apprend avant tout à faire des observations et des expériences délicates. L'étude attentive d'une quantité exigue d'un minéral (comme la nature nous la fournit dans la plupart des cas) à l'aide de la loupe et du microscope, développe un sens observateur, une sensibilité particulière pour les différences minimes qui, il est vrai, amène d'un côté le danger de se perdre dans un dédale de détails trop minutieux, mais qui, d'un autre côté, offre l'avantage précieux que nombre de choses importantes au point de vue théorique, se manifestant au premier abord comme des phénomènes à peine dignes d'attention, n'échappent pas à l'œil exercé de l'observateur. Si cette faculté aiguë d'observation s'unit par hasard à un esprit penseur, capable d'approfondir la portée des conséquences théoriques qui résultent des faits observés, on peut à juste titre s'attendre à des révolutions importantes dans le domaine de la science."

C'est en ces termes que Retgers (Contribution à l'étude de l'isomorphisme) tâche d'expliquer l'influence incontestable que l'étude des minéraux a eue tant sur la chimie, que sur la physique.

Même en passant sous silence les temps plus reculés, où la chimie reposait pour une grande partie sur les observations des métallurgistes, faites dans la pratique et pour la pratique, on peut trouver les preuves de cette influence dans pre que chaque période de l'histoire des sciences. Les noms de Bergmann et de Berzelius; l'analyse au

Digitized by Google

chalumeau et l'analyse microchimique, d'abord appliquées par des minéralogistes, et puis transmises sur le terrain de la chimie ; la découverte de la polarisation, de la double réfraction et de la polarisation rotatoire, que la physique doit à l'étude des cristaux naturels et dont la dernière a exercé à son tour une influence considérable sur la chimie organique — tout cela vient à l'appui des paroles de Retgers.

Mais quoique les paroles citées aient quelque intérêt à ce point de vue, elles en offrent davantage, quand on les considère comme une espèce d'autobiographie.

Nul n'a tâché plus sciemment que Retgers de faire profiter la chimie des capitaux amassés par l'étude des cristaux naturels et artificiels. Des réflexions, faites pendant un examen pétrographique exigeant une méthode, bien connue des minéralogistes, mais négligée par les chimistes, l'ont amené sur le domaine de la chimie théorique et notamment sur celui de l'isomorphisme, dont il est devenu selon M. Ostwald [1] : le promoteur le plus éminent des temps modernes .... qui a fait entrer la doctrine de l'isomorphisme dans une nouvelle période de rigueur scientifique ....

Et encore dans un autre sens ces paroles — et le travail scientifique de Retgers en général — méritent notre attention. Ils évoquent un doute bien légitime quant à l'utilité de l'extrême division du travail, que la science moderne semble exiger. Au contraire, ils donnent lieu à l'opinion que la science future aura à s'occuper de plus en plus des domaines limitrophes, mal explorés jusqu'ici.

Jan Willem Rutgers [2]) naquit à Batavia le 20 octobre 1856. Il passa une grande partie de sa jeunesse à Soerabaia,

---

[1]) Zeitschr. f. Phys: Chem. 20, 664.

[2]) Nous sommes redevables de bien des détails sur sa vie à un nécrologue de la main de M. van Dijk (Jaarb. v. h. Mijnw. in N. O.-I. 1896, Wetensch. ged.), à M. Verbeek et notamment à la famille de M. Retgers.

Digitized by Google

où il fit ses études chez son père, qui était d'abord directeur d'une école, plus tard inspecteur de l'instruction primaire aux Indes-Orientales Néerlandaises. En février 1869 il partit pour la Hollande, accompagné de sa mère — les Indes n'offrant pas alors les ressources d'une éducation plus complète — et alla à l'Ecole moyenne d'Amsterdam (1869—1874) et à l'Ecole Polytechnique de Delft (1874—1880). A Delft, où il se distingua bientôt par une aptitude spéciale aux recherches pétrographiques et microscopiques, il suivit les cours institués pour les futurs Ingénieurs des Mines, en première ligne ceux de M. le Prof. Behrens. De 1876—1880 il habita la Haye, où sa mère, devenue veuve en 1874, s'était établie.

La Hollande, dépourvue de montagnes, n'offre au géologue qu'un champ limité d'études, de sorte que le gouvernement est obligé d'envoyer à l'étranger ceux qui se préparent au service des mines, afin qu'ils acquièrent les connaissances pratiques nécessaires.

Voilà pourquoi nous voyons Retgers de 1878—1879 suivre les cours à „l'Académie métallurgique" de Clausthal dans le Harz, où il avait déjà passé une partie de ses vacances en 1875, puis aller aux mines domaniales à Kerkrade [1]) et de 1880—1881 — après avoir passé l'examen final à Delft — faire un voyage en Belgique, en Allemagne et en Italie pour s'exercer aux explorations géologiques.

Entré au service de l'Etat vers la fin de l'année 1881, il partit pour les Indes le 18 décembre 1881 et prit part à l'exploration géologique de l'île de Java, comme adjoint à l'ingénieur en chef M. Verbeek, dans la période d'avril 1882 jusqu'en juin 1886. C'est principalement dans la résidence des „Preanger Regentschappen" qu'il a travaillé, quoique ces travaux fussent interrompus par quelques missions spéciales du gouvernement ; celles p. e. d'examiner un gisement de houille pour voir s'il se prêterait à une exploitation

---

[1]) Les mines de Kerkrade (prov. de Limbourg) appartiennent aux Pays-Bas, mais plus dans le sens politique que dans le sens géologique.

Digitized by Google

avantageuse et de profiler un terrain montagneux en vue du percement d'un tunnel.

Il va sans dire qu'un tel genre de travail sur un terrain accidenté et dans un climat tropical exige des hommes sains et robustes. Retgers n'était pas de ceux-là. D'une nature nerveuse, il fut bientôt atteint d'une espèce d'asthme, qui se développa progressivement et le força fréquemment d'interrompre son travail en plein air. C'est pourquoi il s'occupa de préférence aux recherches de laboratoire, inséparables de toute exploration géologique et moins fatigantes — d'autant plus que M. Verbeek appréciait beaucoup ses aptitudes pour ce genre de travail. Comme exemples nous n'avons qu'à citer l'examen des cendres volcaniques de Krakatau et l'analyse chimique du météorite de Djati-Pengilon.

En 1886 une pénurie accidentelle d'ingénieurs dans une autre branche du service, nommé „sondage du sol" (forerie des puits artésiens), fut cause de son déplacement à Semarang. Il n'y put rester longtemps. Sa maladie, qui s'accentuait de plus en plus, lui fit demander et obtenir un congé en 1887, suivi, quelques années plus tard (le 27 août 1890), de sa démission du service de l'Etat.

Au début le climat plus modéré se montra favorable à la santé de Retgers, de sorte qu'il put se rendre à Leipsic vers le commencement de 1888 pour y étudier plus spécialement la minéralogie et la chimie physique. Il y fut reçu „magna cum laude" comme docteur en philosophie, après avoir soutenu une thèse „Sur le poids spécifique des mélanges isomorphes" (3 juillet 1889).

Malheureusement l'amélioration de sa santé n'avait été qu'apparente — le retour aux Indes étant impossible, il se vit enfin obligé de demander sa démission. Dès lors sans emploi, il vécut d'une pension fort modeste et du revenu de quelques recherches pétrographiques, faites sur la demande du gouvernement et publiées dans „l'Annuaire du service des Mines aux Indes-Orientales Néerlandaises". Tout le reste de son temps était voué à la science pure ; la liste de

Digitized by Google

ses publications, placée ci-après, donnera une idée de sa fécondité énorme dans cette dernière partie de sa vie.

Immédiatement après son retour de Leipsic Retgers s'établit à la Haye, où il a demeuré depuis avec sa mère déjà très âgée, dès lors presque sa seule compagne, et qui ne lui a survécu que de quelques mois (elle mourut en mars 1897 à l'âge de 83 ans). Comme nous l'avons déjà fait observer, cette période a été celle de sa plus grande activité scientifique. Quoique en proie à une maladie qui l'empêchait souvent de dormir, gêné par des circonstances matérielles peu encourageantes, il n'a cessé de travailler qu'un ou deux jours avant sa mort. N'ayant pas de laboratoire public à sa disposition, il fut obligé d'en aménager un dans sa propre demeure. Une chambre tranquille, mais très modeste, un microscope, une balance de précision et quelques appareils et produits chimiques, voilà tout ce qu'il lui fallait pour faire des recherches expérimentales d'un mérite incontestable. Retgers possédait en outre une bibliothèque assez bien garnie, et une grande collection de minéraux et d'échantillons de roches. En étudiant ses mémoires, on admirera sans doute l'ingéniosité qu'il a su mettre en œuvre pour éviter les analyses chimiques compliquées, parce que l'aménagement de son laboratoire l'obligeait de les réduire à leur forme la plus simple, toutefois sans y sacrifier l'exactitude.

Retgers vivait fort isolé. D'un caractère irritable, il finit par tomber dans une espèce de mélancolie, de sorte que toute immixtion dans ses recherches, tout contact avec le monde, même avec le monde scientifique, lui devenait insupportable. C'était seulement par correspondance qu'il entretenait des relations avec quelques autres savants, pour la plupart minéralogistes, et notamment avec M. le Prof. Arzruni d'Aix-la-Chapelle. Pour cette même raison, les hommages des Sociétés savantes lui étaient désagréables; il refusa même d'accepter sa nomination comme membre de l'Académie Royale des Sciences à Amsterdam, sous prétexte, qu'une personne sans place officielle ne devait pas aspirer à

Digitized by Google

de tels honneurs. La douzième partie des „Contributions à la connaissance de l'Isomorphisme", qui avait l'air d'en terminer la sé ie, a été le dernier travail de Retgers. Lorsque la correction des épreuves en fut à peu près terminée, il se mit en voyage, quoique déjà très souffrant et mourut à Utrecht le 9 août 1896. Les personnes, qui entouraient son lit de mort, lui étaient étrangères et ont même eu grand'peine à établir son identité ; aucun parent, aucun ami n'était là pour lui rendre les derniers devoirs. Retgers est donc mort, comme il avait vécu : inconnu, presque inaperçu. C'est à ceux qui respectent en lui l'homme scientifique d'honorer sa mémoire.

Le 27 août 1883 eut lieu l'éruption mémorable de Krakatau. Une grande partie de cette île s'enfonça dans la mer, de sorte que sa surface se réduisit au tiers, quoique cette diminution fût tant soit peu compensée par les produits volcaniques. Les effets de l'éruption furent terribles et se firent sentir dans un cercle, dont l'aire couvrirait la quinzième partie de la surface de la terre. Dans le voisinage immédiat plus de dix mille hommes périrent d'un coup ; plus loin, à Buitenzorg p. ex., le soleil fut entièrement obscurci par les nuages de cendres qui tombèrent ensuite comme une pluie fine, et couvrirent le sol d'une couche grise de quelques centimètres d'épaisser ; plus loin encore les explosions se firent entendre comme des bruits sourds. Un tel événement ne tarda pas à occuper les Ingénieurs des Mines, qui étaient chargés de l'exploration géologique de Java ; l'examen des cendres rassemblées à Buitenzorg fut confié à Retgers.

Malgré toutes les misères qui accompagnèrent l'éruption, il y a là comme une bonne étoile. Quoi de plus capable de frapper l'imagination du savant ? Une impression vive du phénomène, auquel il a assisté, ne le quittera plus pendant ses études ultérieurs. Ne doit-il donc pas s'attendre à ce que l'analyse des produits volcaniques, jaillis tout d'un

Digitized by Google

coup des profondeurs de la terre, aboutisse à quelques conclusions sur le laboratoire d'où elles sont sorties ? Quel vaste champ de méditations qu'un tel travail, surtout pour celui qui joint une „faculté aiguë d'observation" à un „esprit penseur" !

Il va sans dire que la susdite analyse n'était pas exempte de quelque difficulté. Les cendres volcaniques se composent généralement d'une substance qui en forme la majeure partie, la pierre ponce p. ex., mélangée à des fragments de minéraux, dont quelques-uns, les plus intéressants peut-être, ne s'y trouvent qu'en quantités fort minimes. Dans ce cas les minéralogistes font usage d'une méthode qui facilite considérablement l'examen microscopique ultérieur, voir la séparation provisoire au moyen de liquides pesants, et notamment du „liquide Thoulet", qui se compose d'une solution concentrée des iodures de potassium et de mercure. Dans un tel liquide, dont le poids spécifique peut monter à 3.196, quelques minéraux s'enfoncent, tandis que d'autres surnagent. Un usage systématique de cette méthode permit à Retgers de séparer même ces minéraux, qui n'entraient que pour 0.5 p. 100 dans la composition des cendres, et puis de constater la présence de plusieurs feldspaths différents, dont le caractère acide ou basique donna lieu à une discussion géologique importante. Plus importante encore était cependant une autre question, soulevée par la composition de ces feldspaths ; c'était celle de leur relation mutuelle, ou, en d'autres termes, celle de l'isomorphisme.

Les travaux ultérieurs de Retgers s'affilient évidemment aux idées conçues pendant ce travail. L'usage des liquides pesants pour la séparation des cristaux et les réflexions sur l'isomorphisme sont les deux sources d'où ces travaux s'écoulent, quoique les courants qui en résultent se confondent ça et là. Considérons d'abord le cours du premier.

Les minéralogistes se servent du liquide Thoulet non seulement pour la séparation des parties différentes d'un

Digitized by Google

fragment de roche, mais aussi pour en déterminer le poids spécifique. C'est principalement à M. Goldschmidt, qui a fait une étude minutieuse du liquide Thoulet, que l'on doit cette application. Retgers a eu l'idée de transporter cette méthode, amplifiée et améliorée, dans le domaine de la chimie, pour déterminer de cette manière le poids spécifique des sels. Il a reconnu que les sels solubles, même ceux réputés chimiquement purs, montrent pour la plupart sous le microscope des inclusions d'air ou d'eau-mère. Quoique l'analyse chimique n'en soit que légèrement atteinte, l'influence de ces inclusions sur le poids spécifique est assez considérable. C'est pourquoi Retgers a élaboré la méthode Goldschmidt de telle sorte qu'elle s'applique aux sels solubles, qu'elle nous permet non seulement d'en déterminer le poids spécifique, mais aussi de séparer des autres les cristaux purs et exempts d'inclusions. Ses prescriptions à cet égard et notamment l'usage de l'iodure de méthylène, dilué plus ou moins avec la benzine, sont maintenant si connues des chimistes, que nous pouvons les passer sous silence. De plus, il a tâché de trouver d'autres liquides ou corps liquéfiables, pour déterminer aussi les poids spécifiques qui surpassent celui de l'iodure de méthylène. Quoique ces tentatives n'aient eu qu'un succès médiocre — car même les corps solides mais liquéfiables à basse température, dont l'usage est évidemment restreint, n'atteignent que rarement le poids spécifique de 5 — Retgers en a cueilli les fruits lors de son étude sur le sable des dunes hollandaises, œuvre qui est un digne pendant de l'analyse des cendres de Krakatau. On ne peut qu'admirer la manière élégante dont quelques vingt minéraux se développent d'une matière première apparemment assez homogène, et l'on ne peut s'empêcher d'être d'accord avec Retgers, quand il attache une valeur infiniment plus grande aux résultats de sa manière d'analyser qu'à une analyse du sable brut selon les méthodes ordinaires. Les minéraux du sable furent obtenus par un triage systéma-

Digitized by Google

tique au moyen du liquide Thoulet, de l'iodure de méthylène, et d'un mélange fondu des nitrates de thallium et d'argent[1]), dont le poids spécifique monte à 5. En outre la composition du sable donna lieu à une discussion intéressante sur sa provenance, et à un projet d'examen systématique d'autres espèces de sable selon cette méthode. Ce projet ne semble pas avoir été réalisé ; du moins, il n'y a pas de résultats publiés.

Parmi les liquides pesants il y en a aussi, qui sont bromures ou iodures de métalloïdes. Quoique ayant peu de valeur pour le but que Retgers se proposa, ils semblent avoir eu le mérite de le conduire sur un autre terrain, celui des métalloides et de leurs combinaisons.

Voyons p. ex. les recherches sur la forme cristalline du phosphore et de l'arsénic libres. Retgers prétend que la modification du phosphore, que les chimistes — un peu par routine — nomment phosphore amorphe, est en effet cristalline, peut-être hexagonale, et isomorphe avec l'arsénic ordinaire à couleur d'argent. De même l'arsénic. L'étude détaillé des produits de sublimation, qu'on peut voir se déposer lors de la recherche de ce métalloïde toxique, a provoqué des considérations assez différentes de celles qui ont cours dans les Traités de Chimie.

L'intérêt principal de ces travaux n'est pas dans les opinions émises par Retgers, lesquelles sont parfois hypothétiques et aptes à donner lieu à des remarques bien fondées, mais il est dans la manière originale d'aborder ces problèmes, dans la simplicité des appareils employés, et dans la faculté d'observer qui se manifeste dans toutes ses recherches.

D'autres recherches se rapportent au tellure. Retgers, n'ayant pu constater aucun cas d'isomorphisme direct entre

---

[1]) Dans un de ses derniers mémoires, Retgers a recommandé l'emploi du nitrate mercureux ($Hg\,Az\,O_3 . H_2O$) fondu (p. s. = 4.3), dont le prix n'est pas si élevé, et du nitrate thallo-mercureux $Hg\,Az\,O_3 . Tl\,AzO_3$ (p. s. = 5.3).

Digitized by Google

les combinaison du tellure et celles du soufre et du sélénium, — mais bien entre les tellurates et les osmiates, — a tâché de démonter que le tellure fait part plutôt du groupe du platine, que de celui du soufre. Conformément à cette conception, il a voulu désigner au tellure une nouvelle place dans le système périodique et quoique l'expérience lui ait donné raison quant à la valeur du poids atomique appartenant au tellure, il n'a pas réussi à convaincre les chimistes de l'opportunité du changement proposé. En effet, la ressemblance entre le soufre, le sélénium et le tellure, dans les combinaisons avec l'hydrogène par exemple, est loin d'être douteuse ; et les conséquences de ces analogies ne sauraient être affaiblies par un argument emprunté au système périodique, qui semble se trouver dans une sorte d'impasse, dont les efforts réunis d'un grand nombre de chimistes n'ont encore pu le délivrer. Pourtant les faits observés par Retgers sont très dignes d'être signalés.

Procédons à la partie principale de l'œuvre de Retgers, à l'isomorphisme.

L'histoire de ce chapitre de la chimie générale, comme on la trouve par exemple dans le livre de M. Arzruni, est des plus intéressantes. La découverte en appartient sans contredit à Mitscherlich, quoique ses recherches aient été précédées de bon nombre d'observations sur les cristaux mixtes. Ainsi Gay-Lussac avait constaté, qu'un cristal d'alun potassique s'accroît dans une solution concentrée d'alun ammoniacal comme dans la sienne propre. Mitscherlich, quoique peu versé dans la cristallographie, réussit à prouver que deux substances peuvent adopter la même forme cristalline, que cette identité de forme est accompagnée d'un groupement analogue des éléments dans la molécule chimique, et amène en même temps la propriété de former des cristaux mixtes. Cette dernière propriété ne fut regardée par Mitscherlich que comme une circonstance accessoire ; il fixa l'at-

Digitized by Google

tention presque exclusivement sur la connexion des deux autres.

Berzélius, en discutant les valeurs des poids atomiques, fit un usage fréquent d'arguments empruntés à l'isomorphisme. Une étude renouvelée fit voir cependant que l'identité de forme des corps isomorphes n'est pas absolue, et qu'il est souvent nécessaire d'appeler en aide encore d'autres caractères pour constater l'isomorphisme, en premier lieu l'analogie de la composition chimique : on tournait donc dans un cercle vicieux. Plus tard les chimistes s'accoutumèrent insensiblement à n'envisager l'isomorphisme que comme une curiosité historique, d'autant plus que l'on tâchait d'interpréter les cristaux mixtes comme combinaisons en proportions définies, et s'écartait ainsi du bon chemin. D'un autre côté, les cristallographes, se basant sur des corps indubitablement isomorphes, continuèrent d'étudier les propriétés physiques des cristaux mixtes, et réussirent à prouver que celles-ci varient d'une manière continue entre les termes finals d'une série de ces cristaux. Retgers a eu l'heureuse idée de renverser les arguments et d'établir en principe que : La faculté de former des cristaux mixtes — dont les propriétés, tant cristallographiques que chimiques et physiques, varient d'une manière continue entre celles des termes extrêmes — est la meilleure preuve d'isomorphisme réel. Comme une propriété facile à déterminer il indiqua le poids spécifique (ou mieux encore le volume spécifique), et prouva par plusieurs exemples — ceux des sulfates de potassium et d'ammonium, des aluns de potassium et de thallium et de quelques sulfates doubles — que non seulement cette propriété varie d'une manière continue, mais que l'augmentation du volume spécifique est en proportion directe avec celle de la quantité d'un des composants dans les cristaux mixtes (le poids total du cristal étant pris comme unité).

Quant aux corps isodimorphes, comme p. ex. le nitrate d'argent hexagonal et le nitrate de sodium rhombique, ils sont gouvernés par la même loi, mais en supposant que

Digitized by Google

dans les cristaux mixtes hexagonaux se trouve mélangé un nitrate de sodium hexagonal, dont le volume spécifique diffère de celui de la forme ordinaire, et de même dans les cristaux rhombiques un nitrate d'argent rhombique. Beaucoup d'autres observations viennent à l'appui de cette hypothèse fort licite, qui est analogue à celle de Mitscherlich sur le degré d'hydratation des composants dans les sels mixtes hydratés.

Outre les complications provoquées par l'isodimorphisme,; il y en a d'autres, comme les lacunes dans les mélanges isomorphes, la formation de sels doubles, etc., qui obligent l'observateur d'étudier avec soin toute la série des cristaux mixtes avant de se prononcer dans chaque cas particulier sur la question de l'isomorphisme. Retgers a plusieurs fois fixé l'attention sur cette nécessité et conseillé de préparer pour chaque couple de sels solubles au moins neuf solutions dont la composition varie régulièrement. A cet effet il prescrit de mélanger les solutions concentrées des deux sels que nous désignerons par A et B dans les proportions suivantes : un volume de A sur neuf de B, deux de A pour huit de B, etc. Quand on y ajoute les deux solutions pures, on aura onze liquides en tout, lesquels doivent être portés à la cristallisation. Souvent l'analyse chimique des cristaux séparés suffira à résoudre la question principale, et même à remarquer les complications mentionnées ci-dessus, s'il y a lieu ; citons comme exemple les recherches sur les sulfates isomorphes. Dans les cas douteux le nombre des solutions devra être augmenté, ou l'analyse chimique devra être complétée par un examen des propriétés physiques — selon Retgers, du poids spécifique.

Pourtant — dans la majorité de ces cas, comme dans les études de Retgers lui-même, les méthodes ordinaires pour déterminer le poids spécifique seront insuffisantes. C'est donc principalement lors de ces études-là que s'est montré l'importance des recherches de Retgers concernant le poids spécifique, sur lesquelles nous avons déjà fixé l'attention.

Digitized by Google

Rappelons seulement les avantages les plus indéniables de sa méthode : d'abord celui de n'employer que des cristaux exemps d'inclusions, condition nécessaire pour obtenir des résultats irrécusables ; ensuite celui de remplacer la méthode du pycnomètre par celle de la suspension libre, ce qui permet d'opérer sur des quantités fort minimes de substance.

Une autre méthode très ingénieuse qui repose également sur la continuité des propriétés physiques et qui suffit fréquemment pour une orientation, est celle des cristaux mixtes coloriés. Elle s'exécute sous le microscope et a tous les avantages des procédés microchimiques. Prenons comme exemple le permanganate de potassium. Il est isomorphe avec le perchlorate de potassium, de sorte qu'une petite quantité de permanganate, mélangée au perchlorate, donnera lieu à une série de cristaux mixtes, dont la teinte variera entre incolore et rouge foncé ; tandis que deux sels non-isomorphes n'auraient donné qui deux espèces de cristaux : les uns incolores, les autres presque noirs. Supposons que l'on veuille savoir, si un autre sel X est isomorphe avec $KClO_4$. Alors une expérience de cristallisation sous le microscope avec X et $KMnO_4$ répondra d'une manière tout à fait analogue à la question : le sel X est-il miscible avec le permanganate ou non ? Et si cette réponse est positive, on pourra prétendre avec une grande probabilité : $KClO_4$ et X sont isomorphes avec le permanganates conséquent ils le sont entre eux.

Il va sans dire que le permanganate de potassium ne peut s'appliquer qu'à un nombre restreint des cas possibles. Outre les permanganates, Retgers a employé encore le manganate, le ferrate, le ruthénate, l'osmiate et le sulfomolybdate de potassium. En général cette méthode exige des sels d'une teinte très foncée.

Jusqu'à ce moment nous n'avons parlé que des sels solubles. Sans compter que les sels solubles sont les plus propres à en étudier les cristaux mixtes, Retgers est d'avis que pour résoudre des questions d'isomorphisme,

Digitized by Google

l'examen des sels simples, préparés dans le laboratoire, mérite plus l'attention des savants que celui des combinaisons qui forment la plupart des minéraux, comme les métaux, les oxydes, les sulfures, les silicates. Car il s'agit d'abord de décider, si deux métaux on deux métalloïdes sont généralement isomorphes dans leurs combinaisons ; et Retgers démontre, qu'il est difficile de tirer une telle conclusion en étudiant les combinaisons, comme elles se trouvent dans la nature, ces corps étant d'une part trop simples et d'autre part trop compliqués. Il prétend que les corps cités en premier lieu : métaux, oxydes, sulfures, cristallisent en général dans un système peu compliqué, comme le système régulier ou hexagonal ; de sorte qu'ils n'offrent pas assez de caractères spécifiques et se ressemblent souvent, même lorsqu'ils ne sont pas isomorphes. Par contre les silicates ont une constitution si compliquée, que les différences entre les métaux, occupant la même place dans des silicates analogues, s'effacent peu à peu : le calcium et le fer, qui le plus souvent ne sont pas isomorphes, se remplacent néanmoins dans des grenats isomorphes.

La plupart des recherches de Retgers sur l'isomorphisme s'étendent donc sur les sels simples, comme les chlorates, nitrates, sulfates, etc.

Quand il s'agit de minéraux — et en général de corps dont on ne saurait préparer des cristaux mixtes — il tâche d'obtenir des critères, basés sur le système cristallin, l'aspect général et les angles des cristaux, les figures de corrosion, etc., pour établir l'identité de forme ; car il prétend pouvoir exiger une concordance sur tous les points indiqués, avant de conclure à un isomorphisme réel.

Tous ses écrits tendent à fixer des limites bien marquées entre les territoires de l'isomorphisme, du pseudo-isomorphisme ou morphotropie et de la combinaison chimique, quoique Retgers sache fort bien que de telles limites rigoureuses n'existent pas dans la nature. Car il déclare lui-même quelque part : „Quand on veut pénétrer dans la chimie

Digitized by Google

des cristaux, il faut selon mon opinion accentuer autant que possible ces contrastes, en faveur de la clarté et de la précision. Peut-être dans un état plus avancé de la science, lorsque les fondements principaux auront été établis, un affaiblissement des contrastes dont on exagérait autrefois la portée sera utile ; dans l'état actuel cela ne serait que nuisible, parce que la vertu créatrice s'en trouverait paralysée, laquelle est stimulée au contraire par la clarté et la netteté des idées."

Par morphotropie on entend les analogies de forme qui se présentent parfois entre substances, cristallisant dans des systèmes différents. C'est par exemple un fait bien établi, que quelques corps organiques offrent une analogie de cette espèce avec leurs produits de substitution. Outre ces exemples il y en a d'autres, où l'analogie de forme existe encore, mais où celle de constitution chimique est beaucoup moins manifeste. Retgers regarde la plupart de ces cas comme arbitraires, et combat avec quelque acharnement les amateurs de spéculation arithmétique qui s'y livrent.

D'un autre côté, il est encore plus antagoniste des efforts de confondre l'isomorphisme et la combinaison chimique. Maintes fois on a interprété des cristaux mixtes comme des combinaisons, de sorte qu'à cet égard beaucoup de données dans les traités de chimie sont fort suspectes ou absolument fausses. Retgers en a dressé toute une liste, et a entrepris les études intéressantes sur les sulfates isomorphes de la série du magnésium surtout pour comparer les faits, comme ils se présentent, avec leur description dans les mémoires chimiques. Chaque couple de ces sulfates peut donner une ou plusieurs séries de cristaux mixtes ; le couple classique des vitriols de cuivre et de fer en fournit deux. Mais en outre on a prétendu avoir trouvé des combinaisons, telles que

$$Fe_2Cu(SO_4)_3 . 21 H_2O \text{ e } Fe_3Cu(SO_4)_4 . 28 H_2O,$$

dont Retgers a prouvé la non-existence. En somme il est vraiment étonnant combien une théorie mal interprétée a pu

Digitized by Google

influer sur les observateurs. Retgers à son tour va jusqu'à défendre la maxime: „La propriété de se mélanger et de se combiner chimiquement sont incompatibles dans les corps cristallins." On pourrait demander si cette règle, quoique d'une utilité indubitable, n'est pas trop absolue et si elle ne doit être considérée que comme un rapprochement provisoire de la vérité. Retgers a démontré avec beaucoup de succès que les corps dont l'isomorphisme est bien établi ne se combinent pas, et que ceux qui se combinent facilement ne donnent en général pas de cristaux mixtes. Mais il a trouvé aussi quelques exemples de sels, comme les nitrates de sodium et de potassium, les carbonates de calcium et de magnésium, qui donnent une combinaison chimique et aussi des cristaux mixtes, quoiqu'il faille reconnaître que ces corps sont isodimorphes et ne sont miscibles qu'en très petites quantités.

Une observation du même ordre doit être faite à l'égard de quelques autres substances qui ont la propriété de se mélanger, quoiqu'elles ne soient point isomorphes. Retgers refuse de les regarder comme des cristaux mixtes, et parle de mélanges anormaux. Ce sont les rubins de salmiac, les corps coloriés comme l'améthyste, etc.

Il nous reste à mentionner encore quelques mémoires d'un ordre plus général ou philosophique. D'abord celui sur l'idée: cristal. Il semble que ce ne soit pas chose facile que cette définition, car presque chaque minéralogiste en a une pour son propre compte. Tantôt on attache plus d'importance à la forme extérieure, tantôt à la structure intérieure chez quelques-uns le côté mathématique, chez d'autres le côté pratique de l'idée semble prévaloir. Il est probable que cette différence cessera, dès qu'on aura des notions moin vagues sur la stoechiométrie des corps cristallins. Retgers veut citer en première ligne la propriété des cristaux de s'environner d'une surface à facettes planes. Puis il attache beaucoup d'importance à la conception du cristal comme individu, de sorte que, selon lui, un fragment

Digitized by Google

obtenu par division ou par clivage ne mérite plus ce nom. Cette dernière conception se joint à une autre, que Retgers a l'air de défendre avec quelque prédilection, savoir que tout cristal a des proportions maxima, comme tout individu du monde organique en a. Ces limites peuvent différer selon les circonstances, comme la hauteur maximum d'un sapin varie avec l'altitude, mais il y a entre les dimensions des cristaux de diverses substances — l'alun et le salmiac par exemple — une différence du même ordre qu'entre le sapin et l'herbe qui l'environne ; l'un devient dans des conditions égales toujours plus grand que l'autre. Il y aurait donc pour chaque espèce de cristaux — comme pour celles des plantes et des animaux — des limites de circonstance, et en plus une limite absolue.

Au premier abord ces vues ont beaucoup d'attrait, surtout parce qu'elles tâchent de mettre un peu d'ordres dans un domaine où jusqu'alors il y avait l'anarchisme complet. Il paraît pourtant que les opinions de Retgers ne soient pas partagées par tous ceux qui se sont distingués dans la cristallotechnie. M. Wulff de Schwerin va jusqu'à prétendre que „les dimensions d'un cristal n'ont pour limite que le volume total de la substance qui se trouve dans la solution." [1]).

Moins aptes à soulever des discussions sont les observations de Retgers quand à l'influence des corps étranges sur la grandeur et la forme des cristaux. Plusieurs d'entre elles sont fort curieuses, p. e. l'influence de l'urée sur les cristaux de quelques chlorures alcalins, notamment sur les chlorures de sodium et d'ammonium.

Citons encore la loi de Buys-Ballot. Selon Retgers les éléments chimiques et leurs composés binaires simples appartiendraient au système régulier ou hexagonal, en général à un système de grande symétrie. Inversement la compli-

---

[1]) N. Jahfb. f. Min., 1896 (2), 123.

Digitized by Google

cation de la formule chimique serait accompagnée d'une diminution de symétrie dans la forme cristalline. Plus tard cette règle, dont la preuve exige un travail de statistique assez étendu, s'est trouvée être prononcé déjà par Buys-Ballot.

Même notre résumé succinct aura montré que l'oeuvre de Retgers se distingue par une profonde originalité. Presque tous ses mémoires contiennent des idées heureuses, voire même géniales tantôt développées par lui, tantôt en état de germes qui, cultivées par d'autres observateurs dans les temps futurs, produiront encore des fruits nombreux. La conception de ces idées a été favorisée par deux circonstances. D'abord Retgers s'occupa sans cesse de la question qu'il étudiait, et ne perdit jamais de vue des relations qui la liaient à d'autres questions encore plus fondamentales. Puis il a su faire d'une de ces dernières — de l'isomorphisme — comme le centre de ses études et le but de sa vie. Il ne manqua jamais d'examiner profondément les phénomènes qu'il trouva sur son chemin, lorsqu'ils pouvaient lui servir comme caractères distinctifs des corps isomorphes, et qu'ils pouvaient limiter et consolider le domaine de l'isomorphisme. A côté de cette originalité on aura, en étudiant ses mémoires, l'occasion d'admirer sa manière claire et logique de raisonner.

Conformément à ces facultés qui appartiennent exclusivement au domaine de l'esprit, sa faculté d'observer était fort développeé. Considérons p. e. le mémoire sur la sublimation de l'arsénic ; il s'occupe d'un phénomène que chaque chimiste a observé, que beaucoup d'entre eux ont vu peut-être cent fois, mais presque tous sans y attacher d'autre valeur que comme moyen de recherche utile, surtout en cas d'empoisonnement. Retgers au contraire y consacre une quarantaine de pages, et quoiqu'on puisse différer avec l'auteur sur l'explication de quelques faits observés, nul ne niera leur importance.

Digitized by Google

Généralement le travail expérimental de Retgers évoque chez le lecteur une confiance involontaire quand à l'exactitude des résultats obtenus. La description détaillée des expériences, le soin minutieux d'éviter des fautes, sont de bon augure à cet égard. Ainsi, en choisissant des cristaux pour en déterminer le poids spécifique ou pour en faire l'analyse, il rejette toujours ceux qui renferment des inclusions ; précaution tout à fait négligée jusqu'ici par les chimistes. Presque jamais il ne prend pour l'analyse plus d'un seul cristal, et il ne fait usage que des méthodes les plus simples et les plus directes.

Quand on joint à cela l'infatigable désir de travailler, on aura les éléments de son succès.

Sur le terrain assez mal exploré de la stoechiométrie des cristaux presque chaque coin lui était devenu familier. C'est pourquoi chacun de ses mémoires contient, outre le sujet qui en forme le titre, nombre d'observations sur les cristaux artificiels ou naturels. Pour se convaincre qu'en beaucoup de questions encore douteuses son opinion est citée en première ligne, on n'aura qu'à consulter le livre excellent de M. Arzruni sur la „Chimie physique des cristaux", livre dédié à Retgers.

Pourtant Retgers n'était pas sans défauts ; il avait même jusqu'à un assez haut degré ce qu'on nomme „les défauts de ses qualités". Fortement convaincu de l'exactitude de ses opinions, il s'irritait de la lenteur avec laquelle elles pénétraient, et ne cessait de les répéter. Ce sont naturellement les mémoires plus récents qui pèchent le plus à cet égard. Puis il avait la coutume d'insérer ses remarques sur divers sujets sous forme de notes, et quoique ces notes soient parfois assez intéressantes, elles finissent par fatiguer le lecteur. L'auteur d'un Traité de Chimie théorique bien connu — tout en recommandant la lecture des mémoires de Retgers — ne peut s'empêcher de remarquer que „leur étendue et les répétitions incessantes exigent une patience extraordinaire de la part du lecteur." Toutefois cette prolixité n'est pas

Digitized by Google

celle de tant d'auteurs qui s'appliquent à cacher leur manque d'idées sous une profusion de mots. C'est plutôt la méthode du minéralogiste, qui met l'objet à étudier sous le microscope, l'examine avec soin et fait une description détaillée de chaque partie, d'abord considérée comme individu et puis dans ses relations avec l'ensemble.

Une autre faute qu'on lui a reprochée est celle de généraliser trop promptement, faute cependant qui ne saurait nous étonner, quand nous considérons le nature impétueuse de Retgers et son désir de convertir le monde savant à ses vues. Même il est arrivé plus d'une fois qu'une opinion, qu'il avait énoncée avec quelque emphase, fut contredite plus ou moins par ses propres expériences ; un fait d'ailleurs qui est loin d'être sans précédent dans l'histoire des sciences. Ainsi il prétend d'abord, que la formation d'une série de cristaux mixtes, différents en forme cristalline de celle des deux composants — comme elle se présente dans le vitriol de cuivre triclinique et le vitriol de zinc rhombique — serait incompatible avec un isodimorphisme pur et simple, où les deux corps sont au même degré d'hydratation. Plus tard il trouve lui-même le cas des vitriols de cuivre et de manganèse qui, tricliniques tous les deux et même directement isomorphes, donnent néanmoins une série de cristaux mixtes appartenant au système monoclinique. En traitant l'œuvre de Retgers nous avons déjà ndiqué quelques autres énonciations qui, selon nous, pèchent par une généralisation portée trop loin, ou qui se contredisent entre elles. En général ces irrégularités sont peu nuisibles, car on peut les remarquer facilement — si facilement, que l'auteur a souvent l'air de les placer à dessein. Il va sans dire qu'à cet égard non plus la critique ne lui fut épargnée. Sans cacher ses opinions, Retgers n'a jamais dépassé dans les controverses les limites égitimes de la discussion scientifique.

Peut-être dira-t-on que nous nous sommes laissé entraîner par notre sujet, car insensiblement nous nous sommes efforcé d'excuser autant que possible les fautes citées, et même de

Digitized by Google

les tourner un peu au profit de notre auteur. Eh bien! Qu'on relise ces mémoires qui parurent trop longs ou défigurés par des digressions fastidieuses; ou plutôt, qu'on s'occupe plus spécialement d'une question entamée par Retgers! Alors on sera aussi de plus en plus entraîné par le charme de cet esprit pénétrant et philosophique; les détails si nombreux cesseront d'être gênants, et l'on finira par trouver même dans les digressions, regardées d'abord comme inutiles, tantôt une remarque digne d'être retenue, tantôt une observation intéressante, tantôt même le point de départ d'une recherche à faire.

Delft, le 31 décembre 1897. W. Stortenbeker.

LISTE DES PUBLICATIONS

DE J.—W. RETGERS.

1886.

1. Examen des cendres volcaniques, tombées à Buitenzorg et provenant de l'éruption de Krakatau, dans le livre intitulé: Krakatau par M. R.-D.-M. Verbeek. (Batavia. Imprimerie Nationale.).
2. Examen chimique de la météorite de Djati-Pengilon (Java), ajouté à la description de cette météorite par M. R.-D.-M. Verbeek (Jaarboek v. h. Mijnwezen in N. O.-I. 1886. Wetensch. Ged.; Archives Néerlandaises T. **22**, 223, 1888).

1889.

3 et 4. La détermination du poids spécifique des sels solubles dans l'eau. I. (Zeitschr. f. Physik. Ch., **3**, 289).
II. (Zeitschr. f. Physik. Ch. **4**, 189).

Digitized by Google

5. Le poids spécifique des mélanges isomorphes (Thèse inaugurale; Zeitschr. f. Physik. Ch., **3**, 497).
6. Sur quelques liquides pesants pour la séparation des minéraux (Neues Jahrb. f. Min., 1889 (2), 185).
7. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme; I. (Zeitschr. f. Physik. Ch., **4**, 593).
   1. La série sodimorphe: $NaAzO_3$ — $AgAzO_3$.
   2. La série isodimorphe: $KAzO_3$ — $AgAzO_3$.
   3. L'isomorphisme chez les autres nitrates alcalines
8. Contribution à l'étude de l'isomorphisme (Ann. de l'Ecole polytechnique de Delft, **5**, 143).

1890.

9. Sur quelques cas compliqués d'isomorphisme dans la minéralogie (Ann. de l'Ec. polytechnique de Delft **6**, 186).
10. Contributions à la connaisance de l'isomorphisme; II (Zeitschr. f. Phys. Chem., **5**, 436).
    II. L'isomorphisme chez les chlorates alcalins et argentiques.
    III. Les relations isodimorphes des nitrates, chlorates bromates et iodates alcalins et argentiques.
11. Contributions etc.; III (Zeitschr. f. Phys. Ch., **6**, 193).
    IV. Sur la morphotropie.
    V. L'isomorphisme des sulfates de sodium et de potassium.
    VI. L'isomorphisme dans la série de la dolomie.
    VII. Le poids spécifique des mélanges isomorphes.

1891.

12. Sur la décomposition du manganate de potassium par les sels d'ammonium (Rec. trav. chim. **10**, 1).
13. Sur l'isomorphisme dans la série de la dolomie (N. Jahrb. f. Min., (1), 132).
14. Sur la formation des thénardites et des glasérites (Ibid. 276).

Digitized by Google

15. Examen microscopique d'une collection d'échantillons de roches, provenant de la section „Martapoera" (Bornéo) (Jaarb. v. h. Mijnw. in N. O.-I., **20**, Wetensch. ged. pag. 5).
16. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme, IV (Z. f. Phys. Ch., **8**, 6).
    VIII. Sur la démonstration de l'isomorphisme au moyen de sels mixtes coloriés.
    IX. L'isomorphisme des perchlorates et des permanganates alcalins.
    X. L'isomorphisme des sulfates, séléniates, chromates et manganates alcalins.
    XI. L'isomorphisme des tungstates et molybdates avec les sulfates, séléniates, etc.
    XII. Les tellurates ne sont pas isomorphes avec les sulfates et les séléniates.
17. Sur la composition du sable des dunes de la Néerlande, (Verhand. d. Kon. Acad. v. Wetensch. te Amsterdam, T. **29**; Ann. de l'Ec. Polytechn. de Delft, **7**, 1).

1892.

18. L'isomorphisme des tungstates, etc. (voir ci-dessus) (N. Jahrb. f. Min, 1892 (1), 56).
19. La question de l'isomorphisme dans la série de la dolomie. Réponse à M. Brauns (Ibid., 212).
20. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme; V (Z. f. Physik. Ch., **9**, 267).
    XIII. Sur l'influence des substances étrangères dans la solution sur la forme, la pureté et la grandeur des cristaux séparés.
21. Contributions etc; VI (Ibid., **9**, 385)
    XIV. Sur les anomalies dans la mixtion.
    XV. La position du tellure dans le système périodique.
22. Contributions etc.; VII (Ibid., **10**, 529).
    XVI. L'isomorphisme des ferrates avec les sulfates, séléniates, etc.

Digitized by Google

XVII. L'isomorphisme des tellurates avec les osmiates.
XVIII. Appendice à la section X.
XIX. Les cristaux mixtes du salmiac avec le chlorure ferrique.

23. Essai d'une analyse chimique du sable des dunes (Ann. de l'Éc. Pol. de Delft, **7**, 161).
24. Sur la composition minéralogique et chimique du sable des dunes néerlandaises (Rec. trav. chim., **11**, 169).

1893.

25. Sur les schistes cristallins, particulièrement les schistes de glaucophane et les roches écruptives de la partie méridionale de Bornéo (N. Jahrb. f. Min., 1893 (1), 39).
26. Le nitrate de thallium et d'argent comme masse fusible pesante pour la séparation des minéraux (Ibid., 90).
27. La solubilité de l'iodure de mercure dans l'iodure de méthylène (Z. f. Anorg. Chemie, **3**, 252).
28. La solubilité de quelques iodures métalliques et de quelques métalloïdes dans l'iodure de méthylène (Ibid. **3**, 343).
29. Le phosphore rouge n'est pas amorphe (Ibid. **3**, 399).
30. Les produits de sublimation de l'arsénic (Ibid. **4**, 403).
31. La transformation du phosphore jaune en phosphore rouge (Ibid. **5**, 211).
32. Le phosphore comme milieu fortement réfringent dans les recherches pétrographiques (N. Jahrb. f. Min., 1893 (2), 130).
33. La détermination du poids spécifique des sels solubles dans l'eau. III. La préparation de nouveaux liquides pesants (Z. f. Phys. Ch. **11**, 328).
34. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme ; VIII (Ibid. **12**, 583).

XX. Sur les cubes de salmiac ferrugineux.
XXI. Le tellure ne donne pas, comme le sélène, avec le soufre des mélanges isodimorphes.
XXII. Sur la coloration artificielle des cristaux au moyen des matières colorantes organiques.

Digitized by Google

35. Sur le système cristallin de l'iodure stannique (Z. f. Kryst., **22**, 271).

1894.

36. Sur l'arsénic jaune (Z. f. Anorg. Ch., **6**, 317).
37. Sur une manière simple de préparer l'hydrogène phosphoré (Ibid. **7**, 265).
38. Sur le dimorphisme du chlorate de sodium (Z. f. Kryst., **23**, 266).
39. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme; IX (Z. f. Physik. Ch., **14**, 1).
    XXIII. Sur la connexion de la simplicité chimique et cristallographique.
    XXIV. Appendice à la section XXII.
    XXV. Sur les mélanges morphotropiques et la théorie des feldspaths.
40. Contributions etc.; X (Ibid. **15**, 529).
    XXVI. Sur les combinaisons chimiques des corps isomorphes.
    XXVII. Sur les proportions dans les mélanges des vitriols de la série du magnésium.
    XXVIII. Réponse à M. F. Rinne.
41. Sur le chlorate double de sodium et de potassium (Z. f. Kryst. **24**, 128).

1895.

42. Sur la composition minéralogique et chimique des sables des dunes hollandaises et sur l'importance de l'examen des sables de mer et de rivière en général (N. Jahrb. f. Min., 1895 (1), 16).
43. Examen microscopique de roches, provenant de la côte orientale de Bornéo (Jaarb. v. h. Mijnw. in N. O.-I., **24**, Wetensch. ged., p. 78).
44. Examen microscopique de roches, provenant des Indes néerlandaises (Ibid., p. 99).
45. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme; XI (Z. f. Physik. Ch., **16**, 577).

Digitized by Google

XXIX. Sur les combinaisons - chimiques des corps isomorphes (suite).

XXX. L'importance de la méthode de corrosion pour l'étude de l'isomorphisme.

XXXI. Sur quelques changements dans le système périodique des éléments.

XXXII. La loi de Buys-Ballot.

46. Sur la définition de l'idée „cristal" (N. Jahrb. f. Min., 1895 (2), 167).

1896.

47. Sur la position du tellure dans le système périodique (Z. f. Anorg. Ch., **12**, 98).

48. et 49. Expériences sur la préparation de nouveaux liquides pesants pour séparer les minéraux.

I. Les acétates des métaux pesants comme masses fusibles pesantes (N. Jahrb. f. Min., 1896 (1), 212).

II. Les nitrates et les nitrates doubles des métaux pesants, etc. (N. Jahrb. f. Min., 1896 (2), 183).

50 Contributions à la connaissance de l'isomorphisme; XII (Z. f. Physik. Ch. **20**, 481).

XXXIII. Le béryllium n'est pas isomorphe avec les métaux de la série du magnésium.

XXXIV. Appendices et compléments.

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le peroxy-azotate d'argent et un bioxyde d'argent,

PAR M. E. MULDER.

(*Quatrième mémoire*).

Dans les pages suivantes nous donnons quelquel résultats, faisant suite à l'étude antérieure du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$, du bioxyde d'argent qui en dérive, et du bioxy-azotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$, qui est censé en faire partie, le peroxy-azotate d'argent étant considéré comme combinaison moléculaire, soit $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$.

On commencera d'abord par donner une description de l'expérience, faite avec du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$, ayant pour but d'éliminer 1 O de la molécule (en traitant ensuite la masse avec de l'eau), afin de pénétrer davantage dans la structure de ce corps.

Sur le produit ($Ag_2\,O_2$), après élimination de 1 O sur $Az\,Ag_7\,O_{11}$, et après traitement du résidu avec de l'eau, à la température ordinaire.

Il s'agissait de savoir, si la réaction :

$$Az\,O_5\,Ag = Az\,O_3\,Ag + O\,O$$

est une réaction sommaire ou non ; dans le premier cas elle serait à résoudre dans les deux suivantes :

$$a.\quad 2\,Az\,O_5\,Ag = 2\,Az\,O_4\,Ag + O\,O\,.$$

$$b.\quad 2\,Az\,O_4\,Ag = 2\,Az\,O_3\,Ag + O\,O\,.$$

Digitized by Google

C'est pour cela, qu'on éliminа d'abord 1 O sur la molécule, et qu'on traita ensuite le résidu avec de l'eau, à la température ordinaire. Si la réaction se fait dans une phase, il doit rester du peroxy-azotate d'argent intact (à savoir en éliminant seulement 1 O sur $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$), et l'élimination de l'azotate d'argent exigerait probablement beaucoup plus de temps, parce que le peroxy-azotate d'argent exige beaucoup de temps pour se décomposer sous l'influence de l'eau, à la température ordinaire.

On s'est servi pour cette expérience de la préparation N°. 26 (voir ce Mémoire pag. 164); on en prit 2.0008 gr., qui furent introduits dans le tube en U de l'appareil (voir le Mémoire précédent). Mais la matière ayant séjourné, une quantité de 6.0178 gr. avait perdu dans environ une année (6.0178 gr. — 5.9986 gr. =) 0.0192 gr. (voir la Table pag. 164). La dite quantité de 2.0008 gr. répond par conséquent à 2.0072 gr. de la matière primitive, c'est-à-dire de la substance non décomposée en partie (5.9986 : 2.0008 = 6.0178 : x ; x = 2.0072 gr.). On suppose par conséquent, que l'expérience ait été faite avec 2.0072 gr. de matière, et que cette quantité de matière avait déjà perdu (avant l'expérience) 0.0064 gr. d'oxygène excédant (2.0072 — 2.0008 gr. = 0.0064 gr.). Pour que cette quantité de 2.0072 gr. de matière perde 1 O sur la molécule (1 O sur $Az\,Ag_7\,O_{11}$), il aut une perte de 0.0339 gr. d'oxygène, d'où 0.0064 gr. (voir en haut) ont déjà été éliminés.

La Table suivante nous donne l'élimination successive de cet atome d'oxygène. Les lettres y ont la même signification que p. e. dans l'expérience d'élimination de 2 O (voir le Mémoire précédent). Elle démontre une fois de plus, qu'on sait très bien régulariser la vitesse de décomposition (comme toujours entre certaines limites).

Table de l'expérience avec la préparation N°. 26 et 2.0072 gr. de matière, dont dut éliminé 1 O sur la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$ (voir le Mémoire précédent).

Digitized by Google

a	b	c	d	e	f
1	temp. ord.	environ une année 1	0.0064 gr.	0.0064 gr.	
2	45°	1	0.0013 „	0.0077 „	
3	46	1	0	0.0077 „	
4	47	1	0.0008 „	0.008 „	
5	48	1	0 0004 „	0.0084 „	
6	49	1	0.0001 „	0.0085 „	
7	50	1	0	0.0085 „	
8	52	1	0.0004 „	0.0089 „	
9	53	1	0.0005 „	0.0094 „	
10	54	1	0.0006 „	0.01 „	
11	55	1	0.0009 „	0.0109 „	
12	56	1	0.0011 „	0.012 „	
13	57	1	0.001 „	0.013 „	
14	59	1	0 0026 „	0.0156 „	
15	59	1	0.0023 „	0.0179 „	
16	59	1	0.0021 „	0.02 „	
17	60	1	0.0026 „	0.0226 „	
18	60	1	0.0025 „	0.0251 „	
19	60	1	0.0015 „	0.0266 „	
20	60	1	0.0014 „	0.028 „	
21	60	1	0.0017 „	0.0297 „	
22	60	1	0.0011 „	0.0308 „	
23	60	1	0.0014 „	0.0322 „	
24	60	1	0 001 „	0.0332 „	
25	60	1	0.0015 „	0.0347 „	1 0

Cette Table pourrait donner lieu à quelques remarques, surtout quant à la première phase de la décomposition partielle. Comme on le voit, la régularité est moindre au commencement que plus tard, probablement par suite du séjournement prolongé du produit ; relativement beaucoup de temps est nécessaire dans ce cas, pour que l'équilibre relatif s'établisse en chauffant. On ne saurait en dire davantage ; c'est du reste un fait, qui s'est présenté de même dans quelques expériences précédentes, quoique à un degré moins prononcé, probablement par suite d'un repos plus court du produit.

L'expérience décrite exigeait plus de temps que celle

Digitized by Google

avec élimination de 2 O, pour ce qui concerne le premier atome d'oxygène. En comparant la vitesse de décomposition de séries diverses à des températures différentes (voir p. e. le Mémoire précédent), on rencontre des différences notables, qu'on croit encore pouvoir attribuer à l'introduction de traces d'eau (et cela surtout, parce que l'appareil de temps en temps ne ferme pas suffisamment ; mais cela se présentait d'ailleurs exceptionnellement dans les deux expériences avec élimination de 2 O et 1 O sur la molécule). Du reste, le tube n'est pas placé dans chaque expérience dans le bain de limaille de cuivre de la même façon vis-à-vis du thermomètre et du régulateur ; et encore quantité de petites inégalités peuvent exister dans les dispositions de l'expérience (mais cela est indifférent pour le but proposé).

Après élimination de 1 O sur la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$, le résidu fut traité avec de l'eau, à la température ordinaire, pour en extraire l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$. Dans ces circonstances du gaz devient libre avec effervescence, et en quantité telle, qu'une introduction d'eau dans les pores de la masse ne saurait en donner l'explication.

Parce qu'il faut connaître le temps exigé pour éliminer l'azotate d'argent, en vue de la présence ou l'absence du composé primitif (soit $Az\,Ag_7\,O_{11}$), on a réuni dans une Table les données nécessaires. Observons seulement, qu'un peu de matière noire fut emportée, de sorte que l'augmentation en poids de l'azotate d'argent n'est pas réduit à zéro (voir plus loin). On donne sous

a. le nombre d'extractions ;
b. le nombre de jours qu'on laissa chaque fois la substance en contact avec de l'eau ;
c. l'augmentation en poids de l'azotate d'argent qui est éliminé (+ une quantité de matière noire entraînée) ;

Digitized by Google

d. la quantité totale qui fut extraite;

e. cette quantité calculée sur 100 p. de la matière primitive.

Table pour faire connaître la vitesse d'élimination de l'azotate d'argent par de l'eau à la température ordinaire, après élimination de 1 O sur $Az\,Ag_7\,O_{11}$. Préparation N°. 26; quantité de matière 2.0072 gr.

a	b	c	d	e
1	1	0.2333 gr.	0.2333 gr	11.62 p. 100
2	1	0.0432 „	0.2765 „	13.77 „
3	1	0.021 „	0.2975 „	14.82 „
4	1	0.0122 „	0.3097 „	15.42 „
5	2	0.0144 „	0.3241 „	16.14 „
6	1	0.007 „	0.3311 „	16.49 „
7	2	0.0102 „	0.3413 „	17 „
8	4	0.0131 „	0.3544 „	17.65 „
9	4	0.0073 „	0.3617 „	18 „
10	4	0.0047 „	0.3664 „	18.25 „
11	4	0.0034 „	0.3698 „	18.42 „
12	4	0.0017 „	0.3715 „	18.5 „
13	5	0.002 „	0.3735 „	18.6 „
14	4	0.001 „	0.3745 „	18.65 „

La quantité de 0.3745 gr. (azotate d'argent + matière entraînée) fut traitée avec de l'eau à la température ordinaire, et la solution fut évaporée. Il restait 0.3648 gr. d'azotate d'argent, contenant une quantité minime de matière noire emportée. On en conclut, qu'il fut entraîné d'abord 0.3745 gr. — 0.3648 gr. = 0.0097 gr. de matière noire (à laquelle il faudrait ajouter la quantité restreinte dont il est question en haut). La quantité de 0.3648 gr. répond à 18.17 p. 100 (la formule $Az\,Ag_7\,O_{11}$ exige 17.98 p. 100 en azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$). Un dosage direct donna pour la matière noire entraînée 0.01 gr., offrant donc une

Digitized by Google

différence de 0.01 gr. — 0.0097 gr. = 0.0003 gr. Traitée avec de l'alcool abs. la quantité de 0.3648 gr. fut réduite à 0.3605 gr., répondant à 17.96 p. 100 d'azotate d'argent (la théorie exige 17.98 p. 100, voir en haut). La conclusion est par conséquent, que l'azotate d'argent se laisse extraire assez facilement par de l'eau à la température ordinaire, 1 O étant éliminé d'abord sur la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$ du peroxy-azotate d'argent (en chauffant sans eau).

Sur le résidu dans le tube en U. Il fut éliminé d'abord de la matière primitive, soit de 2.0072 gr. ($Az\,Ag_7\,O_{11}$), une quantité de 0.0347 gr. d'oxygène excédant (voir pag. 131), ou environ 1 O sur la molécule ($Az\,Ag_7\,O_{11}$; il restait donc alors :

2.0072 gr.
0.0347 „
1.9725 gr.

Comme on l'a déjà dit auparavant, le résidu fut traité avec de l'eau à la température ordinaire.

Quant à l'atome d'oxygène éliminé, on prendra, dans ce qui suit, plutôt pour son poids la quantité théorique, soit celle de 0.339 gr. (offrant par conséquent une différence avec l'expérience de 0.0347 gr. — 0.0339 gr. = 0.0008 gr.), de sorte qu'on a :

2.0072 gr.
0.0339 „ 1 O d'éliminé
1.9733 gr. résidu
0.3745 „ d'azotate d'argent + matière noire entraînée
1.5988 gr.

représentant la quantité de résidu, qui devrait se trouver dans le tube en U, en supposant toutefois que, par suite du traitement avec de l'eau, l'oxygène ne fût pas éliminé (on verra plus loin, que cette supposition ne se réalise pas). Le résidu fut placé dans un exsiccateur (avec de l'acide

Digitized by Google

sulfurique), qui fut évacué après ; on laissa entrer ensuite de l'air sec, et on répéta ces opérations trois fois ; on trouva :

la première fois 1.5773 gr.
,, deuxième ,, 1.5673 ,,
,, troisième ,, 1.5673 ,,

par conséquent 1.5673 gr. est le poids du résidu, après élimination de 1 O sur la molécule $Az\ Ag_7\ O_{11}$ (en chauffant sans eau), et après traitement de la masse avec de l'eau à la température ordinaire.

Or la différence est :

1.5988 gr.
1.5673 ,,
0.0315 gr.

La théorie exige pour l'élimination de 1 O sur la molécule $Az\ Ag_7\ O_{11}$ une quantité d'oxygène de 0.0339 gr., calculé sur 2.0072 gr. de matière, ce qui donne une différence de :

0.0339 gr.
0.0315 ,,
0.0024 gr.

avec la théorie. On a par conséquent un petit surplus au lieu d'un déficit pour l'oxygène éliminé, en traitant la masse avec de l'eau à la température ordinaire, 1 O sur la molécule $Az\ Ag_7\ O_{11}$ ayant déjà été éliminé au début. La quantité totale d'oxygène éliminé serait par conséquent 2 O sur la molécule $Az\ Ag_7\ O_{11}$. Et après élimination de l'azotate d'argent $Az\ O_3\ Ag$ par de l'eau (en même temps que le second atome d'oxygène) il pourrait donc rester dans le ube en U du bioxyde d'argent $Ag_2\ O_2$, étant $Az\ Ag_7\ O_{11} - 2\ O - Az\ O_3\ Ag = 3\ Ag_2\ O_2$.

Le tube en U avec le résidu, pesant 1.5673 gr., fut placé dans l'appareil et dans le bain à limaille de cuivre, puis on chauf a graduellement à des températures de plus en plus élevées jusqu'à ce que le poids restât le même, ou

Digitized by Google

en d'autres termes, jusqu'à ce que le bioxyde d'argent Ag_2O_2 (qu'on suppose être présent) se fût transformé en oxyde d'argent ordinaire Ag_2O. Table suivante peut nous instruire à cet égard. Sous *a*, *b*, *c*, *d*, *e* et *f* on donne successivement : le nombre de jours que dura l'expérience, la température, le nombre d'heures, la diminution en poids chaque fois, la diminution totale, et que'ques remarques.

Suite de la Table de pag. 131, concernant l'expérience avec Préparation N°. 26 et 2.0072 gr. de matière, après élimination de l O, traitement ultérieur de la masse avec de l'eau à la température ordinaire, dessiccation du résidu de 1.5673 gr. (restés dans le tube).

a	b	c	d	e	f
26	60°	1	0	0	
27	90	1	0.0006 gr.	0.0006 gr.	
28	100	1	0.0008 „	0.0014 „	
29	110	1	0.0035 „	0.0049 „	
30	120	1	0.051 „	0.0559 „	
31	130	1	0.0265 „	0.0824 „	
32	150	2	0.0156 „	0.098 „	
33	200	1	0.0033 „	0.1013 „	on laissait passer un peu d'air
34	210	1	0.0009 „	0.1022 „	
35	215	1	0.0002 „	0.1024 „	
36	220	1	0.0003 „	0.1027 „	
37	225	1	0.0002 „	0.1029 „	
38	230	1	0.0004 „	0.1033 „	
39	235	1	— 0.0002 „	0.1031 „	
40	240	1	0.0002 „	0.1033 „	

Les deux dernières valeurs sous *d* s'annulent, et on a par conséquent mis fin à l'expérience.

Digitized by Google

La quantité d'oxygène, mise en liberté en chauffant, est donc 0.1033 gr., et il reste dans le tube 1.464 gr. d'oxyde argentique ordinaire, car on a :

1.5673	gr.	de résidu
0.1033	„	d'oxygène éliminé
1.464	gr.	d'oxyde argentique Ag_2O,

ce qui répond sur 100 p. du peroxyde d'argent à :

trouvé	$Ag_2O_2 = Ag_2O + O$	exige :
oxygène excédant	6.59	6.46
oxyde argentique (Ag_2O)	93.41	93.54
	100 p.	100 p.

Ce composé est par conséquent du bioxyde d'argent Ag_2O_2.

Comme on le faisait observer auparavant (pag. 135), il se présentait un petit surplus de 0.0024 gr., et comme on voit, l'oxygène excédant trouvé surpasse un peu la quantité théorique. En laissant de côté, s'il y a formation d'un peu de Ag_2O_3, ou qu'on a affaire à quelque impureté (p. e. sous forme d'eau, etc.), la conclusion sera en tout cas que, quand 1 O sur $Az\,Ag_7O_{11}$ est éliminé, et qu'on traite ensuite la masse avec de l'eau, à la température ordinaire, le résidu (privé d'eau) est du bioxyde d'argent Ag_2O_2.

Il ne sera pourtant pas permis d'en conclure que, en éliminant d'abord 1 O, il se trouve du monoxy-azotate d'argent $Az\,O_4\,Ag$ dans le résidu (voir p. 130). Le but de l'expérience fut d'étudier la réaction dans ce sens. La question se réduit à savoir si, après élimination de 1 O sur la molécule $Ag\,Az_7\,O_{11}$, il reste :

$$Az\,Ag_7\,O_{11} = O + 3\,Ag_2\,O_2 + Az\,O_4\,Ag$$

ou si la réaction s'accomplit ainsi :

$$Az\,Ag_7\,O_{11} = 2\,O + 3\,Ag_2\,O_2 + Az\,O_3\,Ag.$$

Digitized by Google

Dans ce dernier cas du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ intact doit se trouver dans le résidu ; car 1 $Az\,Ag_7\,O_{11}$ donne alors 2 O, donc en éliminant 1 O la moitié n'est pas décomposée. Afin de pouvoir aborder cette question, on doit connaître p. e. le temps exigé pour décomposer le composé $Az\,Ag_7\,O_{11}$ par de l'eau à la température ordinaire dans des circonstances connues. Or, il faut beaucoup de temps pour cela, à savoir des mois, sans que la décomposition soit complète. Mais il est à observer, qu'il n'en est pas de même, si le composé est intact au début, ou s'il est transformé dans une masse poreuse par suite de l'élimination de 1 O, de sorte que l'eau peut y pénétrer par voie capillaire. On veut donc plutôt comparer le temps qu'il faut pour éliminer avec de l'eau l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$, après expulsion de 1 O, avec le cas de l'expulsion au début de 2 O (décrit dans le Mémoire précédent)[1]. Alors (après élimination de 2 O) l'eau ne fait que dissoudre l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$ formé. Mais en éliminant d'abord 1 O, il faut que l'eau dissolve soit $Az\,O_4\,Ag$ (voir en haut), soit $Az\,O_3\,Ag$, formé par suite de la décomposition de $Az\,Ag_7\,O_{11}$ (donc dérivé de $Az\,O_5\,Ag$, combiné au début avec 3 $Ag_2\,O_2$) (voir en haut).

On donne ci-dessous l'aperçu concernant la vitesse de l'extraction de l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$, après élimination de 2 O (on donna dans le Mémoire précédent seulement le résultat acquis, ce qui était alors suffisant). Cette Table est par conséquent à comparer avec celle de la pag. 133, ayant rapport à la vitesse d'élimination de l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$, après expulsion de 1 O.

Table donnant la vitesse d'extraction de l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$ avec de l'eau à la température ordinaire, après élimination de 2 O sur $Az\,Ag_7\,O_{11}$.

---

[1]) Voir ce Recueil T XVI, p. 77.

Digitized by Google

a	b	c	d	e
1	1	0.2372 gr.	0.2372 gr.	17 p. 100
2	1	0.0336 „	0.2708 „	19.39 „
3	1	0.0077 „	0.2786 „	19.9 „
4	1	0.0031 „	0.2817 „	20.18 „
5	1	0.0015 „	0.2832 „	20.29 „
6	2	0.0017 „	0.2849 „	20.41 „
7	1	0.0029 „	0.2878 „	20.62 „

Comme on le voit[1]), la différence en temps est relativement très grande, ce qui du reste était à prévoir (voir en haut). En cas de formation de $Az\,O_4\,Ag$ (probablement combiné avec $3\,Ag_2\,O_2$), il faut aussi du temps pour le rendre libre ; suit alors la réaction : $2\,Az\,O_4\,Ag = 2\,Az\,O_3\,Ag + O\,O$, qui exige encore du temps, comme chaque modification dans l'état d'équilibre du système. Vu que le composé noir cristallin $Az\,Ag_7\,O_{11}$, c'est à dire le peroxy-azotate d'argent, exige, pour ainsi dire, un temps infiniment long afin d'éliminer l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$ (qui est formé à mesure que l'autre se décompose : $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 + Az\,O_3\,Ag + O\,O$; voir plus loin) ; vu, qu'il faut même relativement beaucoup de temps pour cette même décomposition en chauffant avec de l'eau à environ 100°, il est probable, qu'il se forme du monoxy-azotate d'argent $Az\,O_4\,Ag$ (toujours en se basant sur la formule moléculaire $Az\,O_7\,Ag_{11}$, et celle de structure $3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$). Mais, c'est tout-à-fait une autre chose, que d'en vouloir conclure à la formation du composé $Az\,O_4\,Ag$, ce qui serait prématuré et n'aurait par conséquent pa: de valeur.

Formation de bioxyde d'argent $Ag_2\,O_2$, en chauffant le peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ avec de l'eau. Première expérience. On partait de

[1]) Un peu de matière noire est entraîné toujours (voir auparavant).

Digitized by Google

2.0482 gr. du produit de la préparation N°. 26 (en tenant compte de l'oxygène devenu libre en séjournant, par suite de décomposition spontanée ; voir plus loin sur la Préparation N°. 26), la matière étant mise dans le tube en U (pesé avec la matière, comme d'ordinaire) de l'appareil (voir le Mémoire précédent). On ajouta de l'eau et l'on chauffa sur la flamme jusqu'au point d'ébullition (pendant environ une heure) ; de l'oxygène devint libre. La solution fut décantée le lendemain dans un petit réservoir (pesé d'avance) et évaporée. On ajouta de nouveau de l'eau ; on chauffa environ aussi longtemps, on décanta, etc., et ces opérations furent répétées jusqu'à ce que le poids de l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$ fût environ constant (une petite quantité de matière noire étant entraînée). Le résultat est donné ci-après (voir pag. 133).

a	b	c	d	e
1	1	0.2463 gr.	0.2463 gr.	12.02 p. 100
2	1	0.1175 „	0.3638 „	17.76 „
3	1	0.0095 „	0.3733 „	18.22 „
4	1	0.0021 „	0.377 „	18.32 „
5	1	0.0016 „	0.3785 „	18.41 „
6	1	0.0015 „	0.3785 „	18.48 „
7	1	0.0033 „	0.3818 „	18 65 „

La quantité de 0.3818 gr. (azotate d'argent + matière noire entraîne) fut traitée deux fois avec de l'alcool abs. (en laissant séjourner chaque fois un jour) ; 0.369 gr. entrèrent en solution (quantité restant constante en extrayant encore une fois), ce qui répond à 18.01 p. 100 d'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$ (la formule $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$ exige 17.98 p. 100). Ce qui restait indissous fut pesé directement ; on trouva 0.0124 gr. ; on a 0.3818 gr. — 0.369 gr. = 0.0128 gr. ; ce qui donne une différence de 0.0128 gr. — 0.0124 gr. = 0.0004 gr.

Digitized by Google

Le résidu dans le tube en U fut séché dans un exsiccateur à vide ; son poids s'élevait à 1.6021 gr. Or on a :

	2.0482 gr.	de matière primitive
	0.3818 „	d'azotate d'argent + matière noire entraînée.
différence	1.6664 gr.	

Et il restait, comme on l'a dit (en haut), dans le tube en U la quantité de 1.6021 gr., de sorte qu'on trouve :

	1.6664 gr.	(voir en haut)
	1.6021 „	
différence	0.0643 gr.	

ayant rapport y l'oxygène éliminé par suite du traitement avec de l'eau en chauffant.

L'élimination, de 1 O sur la molécule (en partant de la formule $Az\,Ag_7\,O_{11}$) exige pour une quantité de 2.0482 gr. de la matière primitive (peroxy-azotate d'argent) 0.0346 gr. d'oxygène, ce qui fait par conséquent pour 2 O sur $Az\,Ag_7\,O_{11}$ une quantité d'oxygène de $2 \times 0.0346 = 0.0692$ gr. Il se présente donc une différence avec la quantité théorique de 0.0692 gr. — 0.0643 gr. = 0.0049 gr., ou en d'autres termes, le poids du résidu 1.6021 gr. est un peu trop grand. Etant transporté dans le tube en U de l'appareil, la quantité 1.6021 gr. du résidu fut réduite à 1.5921 gr.

Les tubes à chlorure de calcium furent pesés, en vue d'une teneur de traces d'eau du résidu, quoique ce dosage soit presque superflu. On chauffa du reste graduellement jusqu'à et à des températures de plus en plus élevées, et l'on détermina aussi la diminution en poids du tube en U. On trouve dans la Table suivante sous *d*, *a*, *b*, *c* et *f* successivement la température, l'augmentation en poids du tube à chlorure de calcium à gauche et à droite (du tube en U), la diminution en poids du tube en U, chaque fois, et la diminution totale, (voir, pour ce qui concerne cette

Digitized by Google

Table, le Deuxième Mémoire sur ce sujet dans ce Recueil).

Table concernant la décomposition du résidu, formé entraitant le peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$, soit 1.5921 gr., avec de l'eau chaude.

d	a	b	c	f
60°	0 0003 gr.	—0.0003 gr.	0	0
100	0.0003 „	—0.0004 „	0.0007 gr.	0.0007 gr.
110	0.0002 „	—0.0003 „	0.002 „	0.0027 „
120	0.0002 „	0.0004 „	0.003 „	0.0057 „
130	0.0001 „	0.0003 „	0.0107 „	0.0164 „
140	0.0003 „	0.0003 „	0.0726 „	0.089 „
150	—0.0004 „	0.0003 „	0.004 „	0.093 „
200	0.0002 „	0.0003 „	0 0078 „	0.1008 „
210	0.0001 „	0.0002 „	0.0015 „	0.1023 „
220	0.0002 „	0 0003 „	0.0002 „	0.1025 „
240	0.0003 „	0.0002 „	0.0006 „	0.1031 „
250	0.0002 „	0.0003 „	0.0005 „	0 1036 „
260	0.0001 „	0.0002 „	0	0.1036 „

On donna dans ce Mémoire (voir pag. 136) une expérience analogue, mais alors les tubes à chlorure de calcium ne furent pas pesés. Les petites anomalies dans les différences en poids de ces tubes sont bien à expliquer par le temps humide (qui changea le jour d'échauffement jusqu'à et à 200°). En tout cas il est permis de conclure, que le résidu ne contient pas d'eau ; un résultat offrant quelque valeur, comme étant un contrôle pour le dosage de l'oxygène excédant. La Table fait voir qu'à 150° une quantité d'oxygène beaucoup plus petite s'est éliminée que le jour suivant à 200°. La raison est qu'il ne passa pas assez d'air le premier jour par le tube en U pour chasser l'oxygène rendu libre, de sorte que la diminution en poids fût trop petite. Rappelons ce qui a été dit antérieurement dans des cas analogues, qu'on ne veut pas tâcher de déterminer la température de décomposition, ici du bioxyde d'argent, les données numériques ayant plutôt une valeur rela-

Digitized by Google

tive. Mais cela n'empêche pas qu'on puisse déterminer tant soit peu la température de décomposition du peroxyde d'argent ; et on voit dans cette Table d'une façon évidente que ce corps est relativement assez stable, probablement trop stable pour être décomposé à la température ordinaire, une propriété qui appartiendra au reste $Az\,O_5\,Ag$ du composé $Az\,Ag_7\,O_{11}$ ($= 3\ Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$).

Que le résidu ne saurait être que du bioxyde d'argent $Ag_2\,O_2$, cela ressort entre autres du résultat numérique d'une façon décisive. Ce résidu, transmis dans le tube en U, pesait 1.5921 gr. (voir pag. 141) ; chauffé, il perdit 0.1036 gr. d'oxygène. Ceci donne :

1.5921	gr.	de résidu
0.1036	„	d'oxygène excédant
1.4885	gr.	d'oxyde argentique $Ag_2\,O$,

ou calculé sur 100 p. de bioxyde d'argent :

trouvé		$Ag_2\,O_2 = Ag_2O + O$ exige :
oxygène excédant	6.5	6.46
oxyde argentique (Ag_2O)	93.5	93.54
	100 p.	100 p.

La composition du résidu répond par conséquent parfaitement à ce qu'exige la théorie pour $Ag_2\,O_2$; seulement on a trouvé un très petit excès quant à l'oxygène (voir pag. 138). Dès y présent, on est par conséquent en possessio n d'une méthode convenable, qui permettra de se procurer ce peroxyde d'argent $Ag_2\,O_2$ à l'état pur, ce qui est de quelque importance. Car ce bioxyde est bien le premier peroxyde qui se laissera étudier à fond, étant relativement stable. Ce caractère offre encore un avantage par rapport à l'étude de l'oxyde argentique $Ag_2\,O$, ainsi que de l'argent, pour déterminer leurs volumes atomiques, et beaucoup d'autres propriétés physiques, chimiques et physico-ch miques. C'est pourquoi l'on a tâché de trouver une méthode, qui permet

Digitized by Google

de se procurer en peu de temps du bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$ en quantité relativement grande et chimiquement pur; cela peut se réaliser de façon suivante.

Seconde expérience, ayant pour but une méthode pratique de préparation du bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$. On partait d'une substance (traitée comme à l'ordinaire; voir sur ce sujet surtout le Premier Mémoire) N°. 29 fraîchement préparée (ce qui du reste n'est pas nécessaire, en supposant toutefois, que la quantité d'oxygène éliminé en séjournant soit connue, par suite de pesées); la quantité était de 9.8693 gr., donc relativement grande. Elle fut mise dans un tube d'essai de grandes dimensions, et l'on y ajouta de l'eau. Le tube (qui devra être pesé plus tard avec le bioxyde argentique, celui-ci étant au début humide et par conséquent à sécher dans le vide partiel) fut séché d'abord dans le vide partiel, et pesé. Cela étant fait et le tube étant rempli avec la matière, puis avec de l'eau, on chercha la température la plus basse y laquelle se réalise la décomposition du peroxy-azotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11} = 3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$) d'une façon assez prompte. C'est plutôt une affaire de temps, comme on sait, le corps en question se décomposant spontanément. On trouva comme température, répondant à une vitesse de décomposition initiale assez grande, celle de 60°—70°; ensuite on chauffa de 70°—80°, et après à 80° (du mois jusqu'à présent). La décomposition a lieu dans ces circonstances avec une régularité remarquable (le tube étant placé dans un bain-marie muni d'un thermomètre). On avait placé sur le tube un petit entonnoir étiré et scellé ensuite, afin d'éviter une petite perte en azotate d'argent par suite de l'effervescence, accompagnant le dégagement de l'oxygène; on lava le petit entonnoir à la fin de l'opération. Il faut chauffer plusieurs heures (soit cinq heures par jour pendant trois jours), pour que la décomposition soit parfaitement accomplie, et que des bulles de gaz, même des plus petites, ne se présentent plus; on suppose toutefois, qu'on parte environ de la quantité

Digitized by Google

nommée. Cela étant fait, on décante dans une capsule de verre (pesée d'avance) la solution qui est évaporée ensuite ; dans le grand tube d'essai on verse de nouveau de l'eau (le tube étant entouré d'un anneau de caoutchouc, muni d'un petit papier, comme indice du côté par lequel on doit décanter). Cette dernière opération est à répéter, jusqu'à ce que le poids de l'azotate d'argent soit sensiblement constant. Il fut trouvé successivement (voir pag. 140) :

a	b	c	d	e
1	1	1.5139 gr.	1.5139 gr.	15.33 p. 100
2	1	0.2236 „	1.7375 „	17.6 „
3	1	0.0445 „	1.782 „	18.05 „
4	1	0.0059 „	1.7879 „	18.11 „
5	1	0.0001 „	1.788 „	18.11 „

On voit d'un coup d'œil, que l'eau n'a qu'à extraire l'azotate d'argent formé, et que par conséquent la décomposition du bioxy-azotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$ ($Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$) était parfaitement réalisée. Aussi la solution aqueuse était incolore (et il n'y avait pas de matière noire en suspension, du moins pas d'une façon perceptible), et de même l'azotate d'argent restant après l'évaporation (il fut observé seulement que la solution, d'abord tout-à-fait limpide, prenait plus tard un aspect plus ou moins laiteux). Comme cela ressort du résultat numérique donné en haut, la quantité de l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$ répond très bien à ce qu'exige la théorie, soit celle de 17.98 p. 100 d'azotate d'argent. Il en résulte avec quelque probabilité, que le bioxyde argentique $Ag_2\,O_2$ sera relativement insoluble dans de l'eau. On verra du reste plus loin, qu'il se peut, que ce peroxyde soit un peu soluble dans ce dissolvant, quoique à un degré très limité (il se pourrait pourtant, qu'une quantité restreinte du peroxyde se décompose, avec formation d'oxyde argentique $Ag_2\,O$, pour être

Digitized by Google

dissoute ensuite). Dans ce cas, cette solubilité donnerait l'explication de la petite différence avec la théorie, soit celle de 18.11 — 17.98 = 0.13 p. 100.

Le tube avec le résidu (étant humide par suite du traitement avec de l'eau) fut placé ensuite dans un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique). On y laissa entrer de l'air sec deux jours après, et le tube fut pesé. Le tube fut placé alors de nouveau dans l'exsiccateur à vide, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le poids restât constant (l'opération n'avait du reste qu'à être répétée une fois). Le poids du résidu était de 7.7521 gr. ; ce doit être du bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$, étant dérivé de 9.8693 gr. de peroxyazotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11} = 3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$). La différence : 9.8693 gr. — 7.7521 gr. = 2.1172 gr. représente la somme de l'azotate d'argent et de l'oxygène excédant du peroxy-azotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11} = 3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag = 3 Ag_2 O_2 + Az O_3 Ag + 2 O$). En prenant la différence avec l'azotate d'argent trouvé, soit la quantité de 1.788 gr. (voir pag. 145), il reste 2.1172 gr. — 1.788 gr. = 0.3292 gr. pour l'oxygène excédant du dioxy-azotate d'argent $Az O_5 Ag$, la théorie exigeant 0.333 gr., et offrant par conséquent une différence d'environ de 0.333 gr. — 0.329 gr. = 0.004 gr., trouvée par voie indirecte. Le poids pour l'azotate d'argent $Az O_3 Ag$ était un peu trop élevé, bien probablement, du moins en partie, par suite de la solubilité, quoique très restreinte, du bioxyde argentique ($Ag_2 O_2$) dans de l'eau (voir plus loin), ce qui donne le bioxyde argentique ($Ag_2 O_2$) trop bas dans le calcul précédent, mais n'influençant pas d'une façon directe la quantité d'oxygène excédant (dosé par voie indirecte). En calculant sur 100 p. de peroxy-azotate d'argent $Az Ag_7 O_{11}$, le résultat gagnera en clarté. Sur 100 p. (voir ce Rec. XV, p. 23), on a :

oxyde argentique	73.56
oxygène excédant	8.46
azotate d'argent	17.98
	100 p.

Digitized by Google

Ces 8.46 p. d'oxygène excédant représentent les 5 O ($Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag = 3\,Ag_2\,O . 3\,O . Az\,O_3\,Ag . 2\,O = 3\,Ag_2\,O + Az\,O_3\,Ag + 5\,O$). Mais, dans le cas qui nous occupe, seulement 2 O deviennent libres (des 5 O), de sorte qu'on aura : $\frac{8.46}{5} = 1.692$ p. et $1.692 \times 2 = 3.384$ p. d'oxygène excédant (dérivant du $Az\,O_5\,Ag = Az\,O_3\,Ag + 2\,O$) ; prenons pour cela 3.38 p. 100. La différence de $8.46 - 3.38 = 5.08$ p. d'oxygène fait par conséquent avec 73.56 p. d'oxyde argentique la quantité de bioxyde argentique ($Ag_2\,O + O = Ag_2\,O_2$), de sorte qu'on a :

bioxyde argentique	78.64 (73.56 + 5.08)
oxygène excédant	3.38
azotate d'argent	17.98
	100 p.

On trouva 7.7521 gr. de bioxyde d'argent $Ag_2\,O_2$, comme on l'a déjà dit, ou 78.54 p. 100, offrant par conséquent avec la théorie une différence de $78.64 - 78.54 = 0.1$ p. 100. Au contraire, on trouva pour l'azotate d'argent 18.11 p. 100, ce qui donne une différence de $18.11 - 17.98 = 0.13$ p. 100, en sens contraire. Cela fait sur 100 p. :

	trouvé :	relation théorique :
bioxyde d'argent	78.54	78.64
oxygène excédant	3.35	3.38
azotate d'argent	18.11	17.98
	100 p.	100 p.

Les 3.35 p. 100 d'oxygène excédant sont trouvés par voie indirecte (soit $100 - 78.54 - 18.11 = 3.35$), offrant une différence de $3.38 - 3.35 = 0.03$ p. 100 avec la théorie. La méthode donnée pour se procurer du bioxyde argentique $Ag_2\,O_2$, dans un état chimiquement pur, est par conséquent à considérer comme excellente (voir du reste les analyses faites de ce corps antérieurement). Mais il en ressort, et ceci est de plus d'importance, qu'on doit accepter dans la

Digitized by Google

molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$, du moins à présent deux restes endothermiques $Ag_2\,O_2$ et $Az\,O_5\,Ag$ ($Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$) à séparer en chauffant le peroxy-azotate d'argent ($Az\,Ag_7\,O_{11}$) avec de l'eau.

Troisième expérience ayant rapport au mode de préparation du bioxyde d'argent $Ag_2\,O_2$. Une quantité de 8.0513 gr. de peroxy-azotate d'argent ($Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$) fut chauffée en présence d'eau dans un grand tube d'essai, ce tube étant placé dans un bain-marie, d'abord à 60° — 70° pendant environ six heures puis à 70° — 80° les trois jours suivants, chaque fois pendant environ le même temps, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de gaz, et alors encore quelques heures pour toute sureté. On décanta le jour suivant, on ajouta de nouveau de l'eau, on décanta et ainsi de suite (à la température ordinaire), jusqu'à ce que le liquide décanté ne donnât qu'une réaction très faible sur l'argent, p. a. avec de l'acide chlorhydrique dilué. L'eau étant décantée, le tube fut placé dans un exsiccateur à vide. On laissait entrer plus tard de l'air sec, et le tube fut pesé. Ces opérations étant répétées, on trouva pour le poids constant du résidu 6.321 gr., soit 78.5 p. 100 de bioxyde d'argent ($Ag_2\,O_2$), la formule exigeant 78.64 p. 100, ce qui offre une différence de 0.14 p. 100. On avait recueilli toute la quantité d'eau décantée; après quelque temps un peu de dépôt se déposait, formé par des traces de peroxyde entraîné, qui peut bien être aussi, tant soit peu, soluble dans de l'eau (voir pag. 152), de sorte que la dite petite différence avec la théorie pourrait trouver son explication.

Sur la structure du peroxy-azotate d'argent. La répartition des 5 atomes d'oxygène excédant en : $5\,O = 3\,O + 2\,O$ est devenue plutôt un fait par le dernier résultat, étant de même en harmonie avec celui qui était acquis auparavant[1]) (en chauffant du reste, dans l'expérience en

[1]) Voir dans ce Recueil le Mémoire précédant.

Digitized by Google

question, dans un courant très lent d'air pur). Par conséquent la formule de structure $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$ s'accorde avec ces résultats, et surtout avec celui nommé en premier lieu, parce que le composé $Ag_2\,O_2$ forme le résidu, quand on chauffe avec de l'eau. Pour ainsi dire, l'eau sépare les deux restes endothermiques $Ag_2\,O_2$ et $Az\,O_5\,Ag$. Et l'on pourrait supposer, en chauffant avec de l'eau, qu'il y ait dissociation de la combinaison moléculaire de ces deux restes, de sorte qu'une certaine quantité de dioxyazotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$ entre consécutivement en solution, pour se décomposer dans ces circonstances de la façon suivante :

$$Az\,O_5\,Ag = Az\,O_3\,Ag + 2\,O.$$

En chauffant le peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ dans un courant d'air sec, on observe, en éliminant d'abord 2 O, une réaction secondaire [1]), dont il a été question auparavant. Cette réaction ne se présente pas en chauffant avec de l'eau, et l'explication donnée à cet égard semble être assez plausible, à savoir que l'eau dissout l'azotate d'argent et d'abord du dioxy-azotate d'argent, ce dernier sel se décomposant très vite.

Sur quelques propriétés chimiques du bioxyde argentique $Ag_2\,O_2$. Ce peroxyde est soluble dans l'acide azotique concentré, et le même dans l'acide sulfurique, avec une couleur brune. Ces solutions restent assez longtemps colorées quand les acides sont concentrés, mais la décomposition en est facilitée par la présence d'eau, et se fait plus facilement à mesure que la quantité d'eau est plus grande, d'après les équations suivantes :

$$2\,Ag_2\,O_2 + 4\,Az\,O_2 . O\,H = 4\,Az\,O_2 . O\,Ag + 2\,H_2\,O + O\,O\,;$$
$$2\,Ag_2\,O_2 + 2\,S\,O_2 . 2\,O\,H = 2\,S\,O_2 . 2\,O\,Ag + H_2\,O + O\,O.$$

Cette même propriété présente le peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ (soit $= 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$), considéré autrefois

[1]) Voir dans ce Recueil le Mémoire précédent p. 92.

Digitized by Google

comme étant du bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$, ce qui diffère relativement beaucoup avec la véritable composition. Aussi l'action du peroxy-azotate d'argent $Az Ag_7 O_{11}$, en rapport surtout avec celle du bioxyde $Ag_2 O_2$, sur ces deux acides, est un argument de plus pour l'interprétation du premier composé comme corps moléculaire : $3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$, dans lequel le reste $Ag_2 O_2$ se laisse entrevoir, et presque d'une manière aussi évidente qu'en partant du peroxyde comme tel. De là aussi pour une grande partie la confusion à cet égard dans la littérature chimique, confusion qui subsistera probablement encore quelque temps.

L'acide acétique ne semble pas dissoudre le peroxyde $Ag_2 O_2$. En présence d'eau on a la réaction :

$$2 Ag_2 O_2 + 4 C_2 H_3 O . O H = 4 C_2 H_3 O . O Ag + 2 H_2 O + O O.$$

Sur quelques propriétés physiques du bioxyde argentique $Ag_2 O_2$, de $Az Ag_7 O_{11}$ et de $Az O_5 Ag$. Il y a lieu de supposer, que ce peroxyde est relativement un bon conducteur pour l'électricité, comme c'est le cas avec le peroxy-azotate d'argent $Az Ag_7 O_{11}$ (soit : $3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$). Car d'abord le peroxyde $Ag_2 O_2$ en forme la plus grande partie ; et ensuite l'autre reste $Az O_5 Ag$ sera bien un assez mauvais conducteur de l'électricité. Cela étant ainsi, le peroxyde d'argent serait relativement un meilleur conducteur pour l'électricité, que ne l'est le peroxy-azotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11}$).

La couleur du bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$, préparé en chauffant $Az Ag_7 O_{11}$ avec de l'eau, est environ celle du graphite, avec plus ou moins d'éclat, mais pas à un degré tel, que ne le présente le peroxy-azotate d'argent noir. Mais en éliminant 2 O (des 5 O excédants sur la molécule $Az Ag_7 O_{11}$), sans se servir d'eau, la couleur primitive du produit (soit $Az Ag_7 O_{11}$) se maintient presque totalement (voir le Mémoire précédent). Le traitement de la masse avec de l'eau, pour en éliminer l'azotate d'argent $Az O_3 Ag$,

Digitized by Google

laisse pourtant virer la couleur à celle du graphite. Il s'ensuit avec quelque évidence, que la couleur du bioxyde argentique $Ag_2 O_2$ sera au fond la même que celle du peroxy-azotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11}$), qui doit bien sa couleur surtout au bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$. On en conclut encore, que le dioxy-azotate d'argent $Az O_5 Ag$ comme tel sera incolore.

Sur l'oxyde argentique $Ag_2 O$, dérivé du bioxyde $Ag_2 O_2$. Il est en général intéressant de déterminer une même constante physique ou chimico-physique de corps qui ont des rapports très intimes. Et dans certains cas il est d'importance, que ces corps soient dérivés l'un de l'autre. A présent on a en vue Ag, $Ag_2 O$, $Ag_2 O_2$ et $Az Ag_7 O_{11}$. En connaissant p. e. thermo-chimiquement $Ag_2 O_2$ et $Az Ag_7 O_{11}$ l'un vis-à-vis de l'autre, on pourrait faire des conclusions d'une certaine portée quant au dioxy-azotate d'argent $Az O_5 Ag$ (corps jusqu'ici inconnu à l'état libre).

L'oxyde argentique $Ag_2 O$, dérivé du bioxyde argentique $Ag_2 O_2$, par élimination de 1 O, semble être par son aspect plutôt un autre corps que ne l'est l'oxyde $Ag_2 O$ ordinaire. Mais cela reste à étudier. Pour ce qui concerne la couleur du premier oxyde, on s'est aperçu plus tard [1]), que celle-ci semble être plus ou moins brunâtre, rappelant la couleur de la solution du bioxyde d'argent ($Ag O_2$) dans de l'acide azotique (ou sulfurique). Il y a lieu de présumer, que cet oxyde sera un assez bon conducteur pour l'électricité, quoique peut-être à un degré moins prononcé que cela serait le cas avec le bioxyde ($Ag_2 O_2$). Une comparaison de la conductibilité électrique de ces deux oxydes, en rapport avec celle de l'argent (qui en dérive), pourrait fournir des données de certaine valeur, surtout en rapport avec la même constante du peroxy-azotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11}$) du dioxy-azotate d'argent $Az O_5 Ag$, etc.

---

[1]) Voir ce Recueil. Tome XVI, p 106.

Digitized by Google

Sur la solubilité du bioxyde argentique $Ag_2 O_2$ dans de l'eau. En laissant ce peroxyde longtemps en contact avec de l'eau, et, comme terme de comparaison, de même l'oxyde argentique $Ag_2 O$, tous deux dans environ les mêmes circonstances, on peut se convaincre, que tous deux donnent la réaction de l'argent avec de l'acide chlorhydrique dilué. Mais au début il semblait, que le bioxyde donnât la réaction d'une façon beaucoup plus faible, que ce n'est le cas avec l'oxyde ordinaire. Après, le bioxyde fut chauffé encore longtemps avec de l'eau à environ 80°, afin d'être sûr, que la matière ne contient pas de traces de peroxy-azotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11}$), ce qui donnerait lieu à la formation d'un peu d'azotate d'argent en solution, et rendrait le résultat incorrect. L'eau fut décantée et on ajouta de nouveau de l'eau ; c'est alors que se présenta plutôt le contraire, du moins la différence avec l'oxyde ordinaire était moins prononcée, en renouvelant l'eau quelques fois (toujours en laissant séjourner du moins un jour à la température ordinaire). Le conclusion n'est pourtant pas encore permise, que le bioxyde d'argent est tant soit peu soluble dans l'eau (à savoir d'une façon appréciable), car il se peut p. e. qu'une quantité minime soit décomposée ainsi :

$$Ag_2 O_2 + H_2 O = Ag_2 O + H_2 O_2.$$

Une étude spéciale, et peut-être assez compliquée, seule pourrait vérifier cette supposition. En tout cas, il faut comparer les résultats avec le bioxyde d'argent et ceux avec l'oxyde ordinaire, ce dernier oxyde étant dérivé de l'autre.

Sur les différents peroxydes d'argent dans la littérature chimique, et la confusion qui règne à cet égard. C'est surtout en face de cette confusion, qu'on voulait donner en quelques mots sur ce sujet un aperçu de nos connaissances présentes. Des peroxydes d'argent se laissent former ou sont censés se former dans les conditions suivantes.

Digitized by Google

1°. Par l'électrolyse de l'azotate d'argent. Cet formation appartient plutôt à l'histoire, mais bien des fois on rencont e encore cette erreur dans la littérature chimique. En tout cas on doit admettre, en vue des données dont on peut disposer en ce moment, que le corps de Ritter a la formule $Az\,Ag_7\,O_{11}$, qui diffère assez de $Ag_2\,O_2$. Mais cette formule moléculaire peut être représentée, comme on le faisait déjà remarquer plusieurs fois, par la formule de structure : $3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$; et on n'a qu'à chauffer du peroxy-azotate d'argent ($Az\,Ag_7\,O_{11}$) avec de l'eau, pour avoir du bioxyde d'argent $Ag_2\,O_2$, restant indissous [1]).

2°. Par l'électrolyse du sulfate d'argent. Fischer [2]) n'a fait dans ce sens qu'une expérience préliminaire, sans donner de résultats numériques de son produit. Ce chimiste suppose, que la composition de ce corps noir (séparé à l'anode, comme c'est la cas sub 1°) serait analogue au produit de l'électrolyse de l'azotate d'argent (voir en haut), pour lequel il acceptait la formule : $2\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_3\,Ag\,.\,H_2O$. Ce sujet sera traité amplement plus tard et il suffit à présent de mentionner, que ce corps aussi, étant chauffé avec de l'eau, laisse comme résidu du bioxyde argentique $Ag_2\,O_2$ (voir plus tard). Le produit en question est du peroxy-sulfate d'argent, comme on le verra dans le Mémoire suivant, d'une structure au fond analogue à celle du peroxy-azotate d'argent ($Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$; voir en haut). Ce corps donne aussi, étant chauffé avec de l'eau, l'oxygène, comme le peroxy-azotate d'argent. On a donc à faire avec une combinaison moléculaire du bioxyde d'argent $Ag_2\,O_2$ et d'un oxy-sulfate d'argent, comme dans l'autre exemple avec une telle combinaison d'un oxy-azotate d'argent.

3°. Electrolyse de l'acide sulfurique dilué avec de l'argent comme anode. Faite, comme il

---

[1]) Voir ce Mémoire, pag. 129.

[2]) J. f. pr. Ch. T. 33, p. 240, 245 (1844).

Digitized by Google

semble, pour la première fois par Wöhler[1]), qui voyait se déposer une masse noire et amorphe. Ce savant aussi identifiait son produit avec le corps de Ritter, qui fut regardé dans ce temps assez généralement (voir auparavant) comme étant un peroxyde d'argent (ou, ce qui est le même, comme un superoxyde d'argent), à savoir un bioxyde d'argent. Wöhler n'analysa pas son produit, tant il se croyait sûr d'avoir entre les mains un superoxyde d'argent, comme cela serait le cas avec le corps de Ritter, et un produit annoncé par Schönbein (voir sous 4⁰). Il est assez probable, que le corps de Wöhler contient comme partie essentielle du peroxy-sulfate d'argent (voir sub 2⁰), car il doit se former du sulfate d'argent (SO_4Ag_2) à l'anode, et ce sel donnera lieu à la formation du peroxy-sulfate d'argent (cela étant le cas en partant de ce sel comme tel, qui donne à son tour par l'électrolyse de l'acide sulfurique libre).

4⁰. Le peroxyde d'argent de M. Marschall[2]). Une solution de persulfate de potasse (auquel M. Guido Moeller[3]) attribue la formule $S_2O_3K_2$; voir le Mémoire suivant) produirait avec une solution d'azotate d'argent AzO_3Ag un corps noir, d'après ce savant un peroxyde d'argent (voir le Mémoire suivant sur l'„Electrolyse du sulfate d'argent"). Mais aussi de ce produit une analyse n'a pas été faite. Il se peut (mais pour le moment cela ne se saurait dire), que ce précipité noir est du peroxy-azotate d'argent ($AzAg_7O_{11}$), ou plutôt un peroxy-sulfate d'argent ; mais probablement le corps noir ne sera pas un peroxyde d'argent. En tout cas, l'analyse fait défaut.

5⁰. Le peroxyde d'argent de M. Malvern Iles[4]). En laissant réagir de l'azotate d'argent et de la silice, il y aurait formation d'un peroxyde d'argent, de couleur rouge,

---

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. T. 146, p. 263 (1868).
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 1891, p. 771.
[3]) Z. f. phys. Chem. XII, p. 555.
[4]) Dict. Chim de Wurtz, Supplém. II, p. 362.

Digitized by Google

de la formule $Ag_2 O_2$. Mais, comme on le faisait déjà observer [1]), la naissance de ce corps dans de telles circonstances est plus que douteuse.

6°. Sur le composé formé par l'ozone et l'argent. Il est question d'une réaction faite, comme il semble, pour la première fois par Schönbein [2]). Cet expérimentateur dit, qu'on peut se procurer de cette façon du bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$ (formule moderne) pur. Mais il n'en publie pas d'analyse, et il confond le bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$ avec le corps de Ritter $Az Ag_7 O_{11}$. Il faut pourtant observer, que ce corps était presque généralement considéré dans ce temps comme du peroxyde, mélangé seulement d'un peu d'acide azotique (sous forme d'azotate d'argent); de même que d'autres chimistes Schönbein acceptait ce dogme chimique. Le composé de Schönbein doit encore être déterminé, car, comme on le disait déjà, une analyse n'en fut pas faite, et aucun chimiste ne s'est occupé de ce sujet après lui. Dans la communication citée une propriété de ce corps se trouve mentionnée, à savoir qu'il se dissout dans l'acide azotique avec une couleur brune (ce qui est de même le cas avec le bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$ proprement dit, et encore avec le corps de Ritter: $3\ Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$), mais cela nous apprend relativement peu quant au produit de Schönbein, car un autre peroxyde d'argent pourrait de même présenter le phénomène.

7°. Produit formé avec l'ozone et l'oxyde argentique $Ag_2 O$. M. Schiel [3]), qui est l'auteur de cette réaction, en dit seulement, qu'on n'a qu'à faire passer de l'oxygène ozonifié sur de l'oxyde argentique $Ag_2 O$ sec, pour se procurer du superoxyde d'argent (supposé être $Ag_2 O_2$). Mais lui aussi ne fit pas l'analyse de son corps, de sorte que tout raisonnement semble inutile; on peut dire seulement,

---

[1]) Voir ce Recueil T. XVI, p. 92.
[2]) J. f. pr. Ch. T. 74, p. 322 (1858).
[3]) Ann. Ch. u. Ph. T. 132, p. 322 (1864).

Digitized by Google

bue le composé en question est encore à étudier, et d'abord pour ce qui concerne la composition.

8°. Corps prenant naissance par l'ozone et l'azotate d'argent. Dans la littérature [1]) on trouve mentionné le fait, que l'ozone donne avec de l'azotate d'argent (il y a lieu de supposer, que l'intention est de l'avoir en solution) un précipité de couleur noir-bleuâtre, qui serait du peroxyde d'argent ($Ag_2 O_2$).

9°. Sur un peroxyde d'argent formé par le bioxyde d'hydrogène $H_2 O_2$ et l'oxyde argentique $Ag_2 O$. M. Berthelot [2]) fit une étude très intéressante de cette réaction, laquelle se laisserait représenter par l'équation suivante :

$$3\ H_2 O_2 + 3\ Ag_2 O = 3\ H_2 O + 3\ O + Ag_4 O_3 + Ag_2.$$

D'après ce chimiste le peroxyde en question serait peu stable, même à la température ordinaire (étant placé sous un exsiccateur), et ne saurait pouvoir exister à l'état anhydre, mais seulement comme hydrate.

Dans un article [3]) sur l'„argent", rédigé par M. Willm, on trouve que ce corps est sans doute le même que celui formé par l'argent et l'ozone.

Remarquons qu'on a, quant à la composition (en laissant la structure tout-à-fait de côté), la relation suivante :

$$Ag_4 O_3 = Ag_2 O + Ag_2 O_2.$$

Pour faire une connaissance plus intime de ce peroxyde, il faudrait bien une étude comparative avec le bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$, dont il est question dans ce Mémoire et auparavant [4]).

---

[1]) N. Handw. d. Ch. de Fehling-Hell. T. VI, p. 319.

[2]) Ann. Ch. et de Phys. Sér. 15, T. 21, p. 167; l. c. Sér. 7, T. II, p. 217 (1897); Dict. d. Chim. de Wurtz, Supplém. II, art. argent. p. 362.

[3]) Dict de Wurtz l. c. p. 362.

[4]) Voir ce Recueil T. XVI, p. 90; et ce Mémoire p. 129 - 153.

Digitized by Google

Dosage direct de l'oxygène excédant du dioxy-azotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$ (faisant partie du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$). En admettant, que la décomposition du peroxy-azotate d'argent, chauffé avec de l'eau, s'accomplit d'après l'équation suivante :

$$3\ Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag = 3\ Ag_2\,O_2 + Az\,O_3\,Ag + 2\,O,$$

on pouvait tâcher de doser cet oxygène excédant d'une façon directe, soit la quantité devenant libre, c'est-à-dire 2 O sur la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$. On donne pour le moment seulement deux dosages, pour revenir plus tard sur ce sujet. Car il est question ici d'un problème analytique de beaucoup d'importance, vu, qu'il peut être question d'un nouvel acide de l'azote ; et cela étant ainsi, il s'agirait d'un sujet intéressant à plus d'un titre.

L'appareil destiné au dosage de l'oxygène excédant du dioxy-azotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$; et sur les opérations qui s'y rattachent. La matière, à savoir le peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag$, se trouve avec de l'eau dans un petit tube de verre (fait d'une partie d'un tube de combustion, servant pour l'analyse élémentaire). Ce petit tube était étiré et la partie étirée un peu recourbée ; l'oxygène qui est devenu libre passe dans un tube divisé en c. c. (on employa un tube destiné au dosage d'azote d'après Dumas). Ce tube divisé est rempli d'eau, et placé dans un petit réservoir (de verre), également rempli d'eau. On opère de la façon suivante. Le petit tube étiré et recourbé est pli d'eau, puis chauffé jusqu'au point d'ébullition, pour chasser l'air dissous (en commençant à chauffer au bain-marie). Le tube étant refroidi, on ajoute un peu d'eau (pour qu'il soit rempli complètement avec de l'eau). On y laisse tomber la matière, en se servant d'un petit entonnoir, et d'un petit tube de caoutchouc ; on finit par mettre un peu d'eau dans cet entonnoir, et par faire glisser autant que

Digitized by Google

possible au fond du petit tube, en se servant d'un fil de platine, les quelques particules surnageantes. Cela étant fait, on éloigne le petit entonnoir (en mettant un peu d'eau dans la partie étirée du petit tube, si cela est nécessaire), et on place ensuite cette partie du tube (rempli tout-à-fait avec de l'eau) dans l'eau du petit réservoir, de sorte que le bout de cette partie effilée se trouve sous le tube divisé (contenant de l'eau, qui n'est pas privée d'air). La partie du petit tube, où se trouve la matière, est plongée dans un bain-marie qu'on chauffe d'abord à environ 60°—70°, puis à 70°—80° et à 80° (il se trouve un thermomètre dans le bain-marie). Le dosage exige quelques heures (du moins pour rendre libre presque tout l'oxygène dont il est question). Quand le volume d'oxygène n'augmente plus d'un façon appréciable, le bain-marie est éloigné. On chauffe ensuite le petit tube à la flamme pendant quelques moments, pour chasser par de la vapeur d'eau l'oxygène, se trouvant dans le petit tube, dans le tube divisé (un thermomètre se trouve placé près de ce dernier tube). Le volume étant suffisamment constant, on détermine le nombre des c. c. d'oxygène, la différence en niveau de l'eau, la température du gaz, et la pression barométrique.

Premier dosage. Une quantité de 1.3066 gr. de peroxy-azotate d'argent ($Az\,Ag_7\,O_{11}$) donna 24.7 c. c. d'oxygène à 24.7°, la différence en niveau de l'eau étant égale à 300 m. m. à 24.7°, le baromètre indiquant 764.7 m. m. (à 24.7°).

Second dosage. On partait de 2.616 gr. de peroxy-azotate d'argent de la même préparation. On trouva 62.2 c. c. d'oxygène à 23° et 758.2 m. m. bar. (à 22.5°); la différence en niveau de l'eau étant 202.5 m. m. à 23°.

Digitized by Google

Calculé sur 1 gr. de peroxy-azotate d'argent, la quantité d'oxygène éliminé en séjournant (voir préparation N°. 27) est 0.00056 gr., ou 0.4 c. c. d'oxygène (à 0° et 760 m. m.). Remarquons en outre que, en partant de la formule $Az\ Ag_7\ O_{11}$, l'élimination de 2 O répond à 23.54 c. c. (à 0° et 760 m. m.) pour 1 gr. de la matière.

Dans la Table suivante se trouve successivement :

a. la quantité de peroxy-azotate d'argent employée ;
b. le nombre de c. c. d'oxygène :
c. la température de l'oxygène ;
d. la valeur de $H - H' - H''$, soit la pression barométrique, la différence en niveau de l'eau, et la tension de la vapeur d'eau ; tout en m. m. de mercure de 0°;
e. l'oxygène en c. c. à 0° et et 760 m. m. ;
f. celui-ci calculé sur 1 gr. de matière, y compris la petite correction à faire (voir en haut) ;
g. la quantité théorique d'oxygène sur 1 gr. de matière ;
h. l'oxygène trouvé exprimé en atomes et fractions d'atomes ;
i. la quantité théorique d'oxygène en atomes.

La Table ci-dessous contient ces données pour le premier et second dosage (I et II).

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*
I.	1.0366	24.7	24.7	716.54	21.4	21	23.54	1.78	2
II.	2.616	62.2	23	719.8	54.3	21.1	„	1.79	„

On a par conséquent trouvé au lieu de deux atomes d'oxygène (2 O) environ 1.8 O, soit 0.2 O de moins que ne l'exige la théorie ($Az\ O_5\ Ag = 2\ O + Az\ O_3\ Ag$). Faisons observer d'abord, que l'analyse du résidu donna des résultats numériques (voir ce Mémoire auparavant), qui répon-

Digitized by Google

dent parfaitement à ceux exigés par le bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$ ($Az Ag_7 O_{11} = 3 Ag_2 O_2 + Az O_3 Ag + 2 O$) ; et que l'analyse du peroxy-azotate d'argent ($Az Ag_7 O_{11}$), en chauffant (sans eau), faisait connaître 5 O comme étant la quantité totale de l'oxygène excédant. Il s'en suit, que ce déficit, environ de 0.2 O, doit bien avoir ses raisons, indépendantes de la réaction comme telle, mais dues à des sources d'erreur d'une nature très simple, qui se présentent. Or il n'est pas difficile d'en faire connaître quelques-unes, qui se laissent entrevoir tout de suite (voir un peu plus tard) ; aussi le cas peut se présenter, qu'il y ait une ou plusieurs réactions secondaires (celles-ci étant indépendantes du bioxyde d'argent $Ag_2 O_2$, qui n'y participe pas, vu la pureté incontestable du résidu, formant ce corps ; voir ce mémoire antérieurement).

Parmi les causes d'erreur on pourrait compter celles-ci :

1°. Aussitôt que la matière ($Az Ag_7 O_{11}$) vient en contact avec de l'eau à la température ordinaire, un peu de gaz devient libre ; et davantage à ce qu'il semble, quand la matière a séjourné assez longtemps. C'est ce qui ne se présente pas, du moins d'une façon perceptible, avec une préparation fraîche, la masse étant encore humide (après le lavage avec de l'eau).

2°. Quelques particules du composé nagent sur l'eau, ne sont pas submergées, étant supportées par de petites bulles de gaz (même en agitant avec un fil de platine ; voir antérieurement).

3°. Une petite quantité de matière, se trouvant d'abord au fond du petit tube, est soulevée (par la même raison que celle donnée sous 2) ; et, quand il s'est accumulé une certaine quantité de gaz dans la partie recourbée, la matière en suspension passe en partie dans le petit réservoir (contenant le tube divisé), tandis qu'une partie y reste, et que le reste retombe au fond du petit tube, où la matière se trouvait au début de l'expérience, avant le commencement de l'échauffement.

Digitized by Google

4°. Comme on sait, l'oxygène est plus soluble dans de l'eau, que ne l'est l'azote ; et l'eau du tube divisé était saturée d'air atmosphérique. On pourrait y remédier (aussi pour ce qui concerne d'autres sources d'erreur), et peut-être cela se fera dans des dosages ultérieurs.

5°. Une quantité restreinte d'oxygène reste dans le résidu, faute d'une décomposition totale du peroxy-azotate d'argent ($Az\ Ag_7\ O_{11}$), qui exigerait trop de temps (voir ce Mémoire antérieurement).

6°. Enfin, il reste à étudier, s'il se présente une réaction secondaire (ou plusieurs) ; soit p. e. la formation de $H_2\ O_2$.

On fera encore d'autres dosages directs de l'oxygène du dioxy-azotate d'argent $Az\ O_5\ Ag$ (faisant partie du peroxy-azotate d'argent $Az\ Ag_7\ O_{11}$, soit : $3\ Ag_2\ O_2 . Az\ O_5\ Ag$). Et cela d'abord, en partant d'une quantité de matière plus grande, et en apportant probablement quelques modifications dans le mode d'analyse. De même une étude sera faite pour ce qui concerne l'existence de réactions secondaires, quand les résultats numériques d'analyse le rendent nécessaire. Le sujet vaut en réalité bien la peine de recherches poursuivies, car une nouvelle combinaison avec l'oxygène d'un élément tel que l'azote, qui joue un rôle si important dans des directions très diverses, ne saurait manquer d'avoir ses conséquences (ne pouvant être prévues à présent que partiellement), et cela surtout parce que les oxydes d'azote ont un vaste champ pour fonctionner.

Le peroxy-azotate d'argent dans le vide partiel. On voulait se procurer du bioxyde d'argent $Ag_2\ O_2$, et on avait mis pour ce but dans un grand tube d'essai le peroxy-azotate d'argent ($Az\ Ag_7\ O_{11}$) d'une préparation récente (N°. 29, voir pag. 144), en y ajoutant de l'eau. Une petite quantité de matière étant en suspension, par suite d'un peu de gaz adhérent à quelques particules, on voulait tâcher de les réunir au fond du tube (en vue du dosage direct de

Digitized by Google

l'oxygène excédant de $Az\,O_5\,Ag$, faisant partie de $Az\,Ag_7\,O_{11}$), en plaçant d'abord le tube dans un exciccateur à vide, et en faisant ensuite le vide partiel, pour laisser entre de l'air après. Cette opération ne réussit pas pourtant. Mais on pouvait se convaincre, qu'une diminution de la pression atmosphérique ordinaire à quelques milimètres ne semble pas avoir d'influence sensible sur la vitesse de décomposition du peroxy-azotate d'argent (ce qui veut bien dire, sur le composé $Az\,O_5\,Ag$, qui en fait partie ; car le bioxyde d'argent $Ag_2\,O_2$ s'était montré sensiblement stable dans de telles circonstances). Qu'il soit dit pourtant, la probabilité à cet égard n'était pas très grande, surtout en tenant compte de la vitesse limitée de décomposition du peroxy-azotate d'argent à la température ordinaire, et du temps exigé pour la décomposition du bioxy-azotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$ (qu'on suppose faire partie du peroxy-azotate d'argent, soit $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$), en chauffant avec de l'eau (voir antérieurement).

Décomposition spontanée du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$($= 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$). On a à sa disposition à cet égard des résultats de deux préparations, à savoir N°. 25 et N°. 26, qui ont séjourné 12 mois, et même encore davantage, sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique), la matière se trouvant dans un petit tube (avec un bouchon en verre, pas à l'émeri). Les tables sont données dans la même forme que dans les deux premiers Mémoires [1]). Prenons p. e. la table de la préparation N°. 25. Elle nous fait voir sous *g*, que la quantité de matière, encore un peu humide (peu de temps après le lavage avec de l'eau), était d'abord 5.7882 gr., et séchée (sur un verre de montre) 5.7857 gr. (= 5.7882 gr. — 0.0025). Introduite dans un petit tube (voir auparavant les deux Mémoires cités), la quantité fut réduite par la transportation à 5.7658 gr. (donc il y avait une perte de 0.0199 gr. de

[1]) Voir ce Recueil T. XV, p. 33 et p. 249.

Digitized by Google

matière). Après un séjournement du 28 Nov. 1895 jusqu'au 15 Déc. 1896 (dans le petit tube) il s'est éliminé une quantité d'oxygène de 0.0166 gr., ce qui fait, calculé sur 1 gr. de matière et en 1 semaine, 0.00005 gr. ou 0.05 milligr. La Table suivante nous montre quant à la préparation N°. 26, d'abord une perte de 0.00006 gr., réduite plus tard à la moitié ou 0.00003 gr. sur 1 gr. et en 1 semaine (et cela dans des circonstances analogues à celles de la préparation N°. 25.)

Un simple calcul nous apprend que, en partant de l'élimination de 0.00005 gr. d'oxygène par semaine sur 1 gr. de matière, il faudrait pour une perte de 2 O des 5 O („oxygène excédant") de la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$, soit 0.03384 gr. d'oxygène sur 1 gr. de matière, pas moins que 13 années environ (en supposant toutefois que la décomposition spontanée ait lieu avec la même vitesse, ce qui du reste ne sera pas ainsi).

La température était environ la moyenne annuelle pour la chambre en question, vu qu'on chauffa pendant l'hiver pendant un temps très court, et d'une façon modérée.

Ajoutons que les produits, ayant séjournés pendant une période si longue, ne présentaient rien d'une décomposition partielle, ni quant à la couleur, ni quant à l'éclat, ni quant à la forme cristalline. Au contraire, la masse donnait l'impression de ne point avoir changé du tout, tant elle s'était conservée. On peut dire la même chose de la préparation N°. 27 (voir pag. 144); voir la Table. Mais ce dernier produit n'avait pas séjourné aussi longtemps.

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 25	200 gr.	25 Nov. 1895	25 Nov.	5.7882 gr.	—	—	—
			26 „	—	—0.0024 gr.	—	—
			27 „	—	—0.0001 „	—	—
			28 „	5.7658 „	0	—	—
			15 Déc. 1896	5 7492 „	—	—0.0166 gr.	—0.00005 gr.

Digitized by Google

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 26	200 gr.	27 Nov. 1895	7 Nov.	6.0282 gr.	—	—	—
			28 „	—	−0.0238 gr.	—	—
			29 „	—	−0.0002 „	—	—
			30 „	6.0178 „	0	—	—
			15 Déc. 1896	5.9986 „	—	−0.0192 gr.	−0.00006 gr.
			„	3.9899 „ [1])	—	—	—
			29 Mars 1897	3.9883 „	—	−0.0016 „	−0.00003 „
			„	1.941 „ [1])	—	—	—
N°. 27	200 gr.	23 Déc. 1896	23 Déc.	4.2796 gr.	—	—	—
			24 „	—	−0.0012 gr.	—	—
			28 „	—	−0.0002 „	—	—
			29 „	—	−0.0002 „	—	—
			30 „	—	−0.0002 „	—	—
			31 „	—	0	—	—
			4 Jan. 1897	4.2676 „	0	—	—
			22 Mai	4.2652 „	—	−0.0024 gr.	−0.00003 gr.
			16 Juin	On s'en servit pour des expériences.	—	pas appréciable	—

Sur le nombre des atomes d'oxygène, qui sont éliminés probablement par suite d'une décomposition spontanée du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$. En admettant, vu les données qui se trouvent dans le Mémoire précédent que, des 5 O „d'oxygène excédant", 2 O sont élimines relativement plus facilement de la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$ ($= 3\,Ag_2\,O_2 . Az\,O_5\,Ag = 3\,Ag_2\,O . 3\,O . Az\,O_3\,Ag . 2\,O$), ce qui est en parfaite harmonie avec les réultats exposés antérieurement dans ce Mémoire, on pour-

[1]) La quantité de matière restante après en avoir enlevé pour des expériences.

Digitized by Google

rait en tirer une conclusion quant à l'oxygène éliminé par décomposition spontanée. Car il semble probable que la propriété du peroxy-azotate d'argent $Az\ Ag_7\ O_{11}$, d'être assujetti à une décomposition spontanée, est due au bioxy-azotate d'argent $Az\ O_5\ Ag$, qui en fait partie ; et cela surtout, parce que le bioxyde d'argent $Ag_2\ O_2$ s'est fait connaître, du moins jusqu'à présent, comme étant assez stable (voir antérieurement dans ce Mémoire). Dans ce cas la réaction à la température ordinaire (la décomposition spontanée) serait à exprimer par l'équation suivante :

$$Az\ O_5\ Ag = Az\ O_3\ Ag + 2\ O.$$

Toutefois il serait possible, que de l'oxygène (excédant) du bioxyde d'argent ($3\ Ag_2\ O_2$) réagisse sur l'oxygène du dioxy-azotate d'argent ($Az\ O_5\ Ag$), du moins partiellement, et cela surtout par suite d'une petite quantité d'azotate d'argent ($Az\ O_3\ Ag$) formée, qui semble bien exercer de l'influence sur la vitesse de décomposition du peroxy-azotate d'argent (voir la première partie du Mémoire précédent), du moins en chauffant (sans eau). Au contraire, en chauffant avec de l'eau cette réaction secondaire ne s'est pas présentée (voir antérieurement dans ce Mémoire), l'eau dissolvant l'azotate d'argent formé.

Sur la formation des restes $Az\ O_5\ Ag$ et $Ag_2\ O_2$, et l'ordre de leur formation. En partant de la formule de structure du peroxy-azotate d'argent $3\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_5\ Ag$ ($= Az\ Ag_7\ O_{11}$), donnée pour ainsi dire par les faits connus, on peut se demander de quelle façon ces deux restes $Az\ O_5\ Ag$ et $Ag_2\ O_2$ peuvent avoir été formés, et lequel de ces restes sera formé le premier. Quant à la formation de la molécule $Az\ Ag_7\ O_{11}$ comme telle, on s'était déjà occupé plus ou moins de ce sujet dans le premier Mémoire [1]), mais plutôt pour ce qui concerne la formation par voie électrolytique [2]). Aussi a-t-on dit plus tard quelques mots sur la for-

[1]) Voir ce Recueil T. XV, p. 38 et 40.

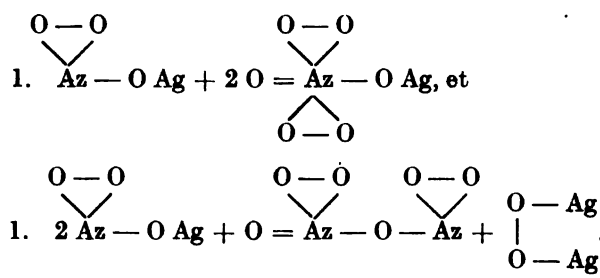
[2]) l. c. T. XVI, p. 68 et 79.

Digitized by Google

mation des deux restes $Az\,O_5\,Ag$ et $Ag_2\,O_2$, et encore sur l'ordre de leur formation, mais à présent on voudrait tâcher de pénétrer davantage dans le mécanisme de la réaction. Comme on le verra plus loin, il est assez probable que ces deux restes ne se forment pas simultanément, mais l'un après l'autre et par l'autre, par suite d'une réaction secondaire pour ainsi dire. Au début ce sont des ions d'oxygène, formés par suite de l'électrolyse, qui donnent l'impulsion à la formation des deux restes, ou plutôt à celle d'un de ces deux restes. Soit :

$$a.\ Az\,O_3\,Ag = Ag + Az\,O_3$$
$$b.\ 2\,Az\,O_3 + H_2\,O = 2\,Az\,O_3\,H + O.$$

Or, cet oxygène se jette sur l'azotate d'argent, et les deux restes endothermiques peuvent se former d'une façon directe :



La première réaction n'est qu'une addition, la seconde réaction au contraire entraîne des changements relativement compliqués. Et il faudrait probablement plus de temps pour la seconde réaction que n'en exige la première. Il est superflu de faire remarquer, que la réaction 2 est suivie par celle-ci :

Les deux restes $Az\,O_5\,Ag$ et $Ag_2\,O_2$ se combinent dans la relation $3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$ (on suppose, qu'on a affaire

Digitized by Google

à une combinaison moléculaire) ; et c'est un facteur qu'on ne doit pas oublier (voir un peu plus tard).

Observons d'abord qu'il faut pour la formation du reste $Az\,O_5\,Ag$ deux atomes d'oxygène (2 O), et pour celle de $3\,Ag_2\,O_2$ trois atomes (3 O), donc

$$\left.\begin{array}{l} Az\,O_5\,Ag \text{ exige } 2\,O \\ 3\,Ag_2\,O_2 \quad ,, \quad 3\,O \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{voir plus haut} \\ 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag. \end{array}$$

En vue du nombre d'atomes d'oxygène exigés pour la formation, on pourrait supposer, que de ces deux restes $Az\,O_5\,Ag$ se formera probablement le premier. Ce qui pèse peut-être davantage, c'est que la réaction 2 est plus compliqué et implique probablement plus de temps, et que la réaction 1 consiste plutôt dans la saturation de l'atome Az (soit $\overset{v}{Az}$), la combinaison formée étant du reste très instable. Il suit encore de ce qui se trouve en haut (voir la complication relativement plus grande de la réaction 2 avec quelque évidence, que le reste $Az\,O_5\,Ag$ sera plus riche en énergie (propre) que le reste $Ag_2\,O_2$ (et peut-être existe-t-il quelque équivalence à cet égard entre $Az\,O_5\,Ag$ et $3\,Ag_2\,Ag_2\,O_2$). En acceptant, que ces deux restes ne se forment pas simultanément (le contraire aussi pourrait avoir lieu, mais cela est bien invraisemblable), la priorité de formation sera bien au reste $A\,z\,O_5\,A\,g$, se formant par suite d'addition seulement, avec saturation de l'atome Az ; et ce reste aura probablement le maximum d'énergie (propre). Mais on fera observer, et avec raison, qu'en général la matière tend vers un minimum d'énergie (propre), soit plutôt à un maximum d'entropie. On a pourtant ici en vue la première phase de la réaction avec les ions électrolytiques de l'oxygène, donc au dépens d'énergie, fournie au début du procès en question. Pris généralement, on doit admettre qu'il se peut, que les restes $Az\,O_5\,Ag$ et $Ag_2\,O_2$ se présentent en même temps ; et de même, que l'un de ces restes se forme au dépens de l'autre, p. e. le reste $Ag_2\,O_2$ au dépens du reste $Az\,O_5\,Ag$. Aussi ces deux cas pourraient se présenter à la

Digitized by Google

fois. Quant à la transformation du reste $Az\,O_5\,Ag$ en $Ag_2\,O_2$ elle se laisse traduire par les équations suivantes :

$$a.\quad \begin{array}{c} O-O \\ \diagup\diagdown \\ Az-O\,Ag \\ \diagdown\diagup \\ O-O \end{array} = \begin{array}{c} O-O \\ \diagup\diagdown \\ Az-O\,Ag \end{array} + 2\,O\,;$$

$$b.\quad 2\begin{array}{c} Az-O\,Ag \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array} + O = \begin{array}{c} Az-O \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array} - \begin{array}{c} Az \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array} + \begin{array}{c} O-Ag \\ | \\ O-Ag \end{array};$$

suivies par la réaction :

$$\begin{array}{c} Az-O \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array} - \begin{array}{c} Az \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array} + H_2\,O = 2\begin{array}{c} O-O \\ \diagup\diagdown \\ Az-O\,H. \end{array}$$

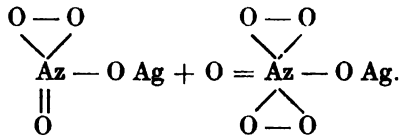
Ce qui veut dire en d'autres termes, que le composé $Az\,O_5\,Ag$ peut former, en présence d'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$, du bioxyde argentique $Ag_2\,O_2$, qui aura bien moins d'énergie propre que le reste $Az\,O_5\,Ag$, ce qui est du moins assez probable. Mais encore d'autres réactions peuvent se présenter, notamment la formation du composé (jusqu'ici non isolé, donc de nature hypothétique) $Az\,O_4\,Ag$:

$$\begin{array}{c} O-O \\ \diagup\diagdown \\ Az-O\,Ag \\ \diagdown\diagup \\ O-O \end{array} + 2\begin{array}{c} Az-O\,Ag \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array} = \begin{array}{c} O-O \\ \diagup\diagdown \\ Az-O\,Ag \\ \| \\ O \end{array}$$

$$+\,Ag_2\,O_2 + \begin{array}{c} Az \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array} - O - \begin{array}{c} Az. \\ \diagup\diagdown \\ O-O \end{array}$$

C'est au fond la même réaction que celle donnée en haut, seulement on suppose en outre la formation du composé $Az\,O_4\,Ag$ (du monoxy-azotate d'argent) comme produit intermédiaire. Aussi ce corps $Az\,O_4\,Ag$ n'a qu'à fixer 1 O. pour se transformer en dioxy-azotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$;

Digitized by Google



On croit, que la réaction donnée auparavant est tout-à-fait conforme à ce qui se passe généralement, à savoir, qu'il se forme à la fin un composé avec moins d'énergie propre (ou plutôt avec augmentation de l'entropie totale).

On pourrait accepter comme probable, que les composés $Az\,O_4\,Ag$ (qui sera bien soluble dans de l'eau, ainsi que cela sera le cas avec le corps $Az\,O_5\,Ag$) et $Az\,O_5\,Ag$ peuvent se combiner tous deux avec $Ag_2\,O_2$, et que $Az\,O_4\,Ag$ fait naître d'abord une combinaison moléculaire avec $3\,Ag_2\,O_2$, soit ;

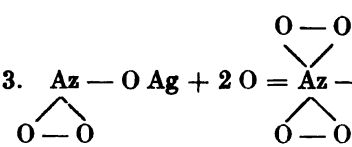
$$3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_4\,Ag,$$

qui est transformée en :

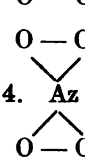
$$3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_4\,Ag + O = 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag.$$

Les réactions se suivent par conséquent l'une l'autre de la manière suivante :

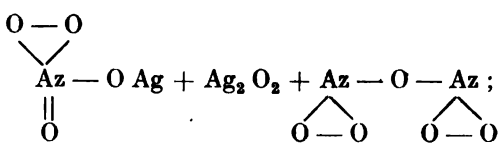
1. $Az\,O_3\,Ag = Az\,O_3 + Ag$;
2. $2\,Az\,O_3 + H_2\,O = 2\,Az\,O_2 : O\,H + O$;



3. $Az - O\,Ag + 2\,O = Az - O\,Ag$;



4. $Az - O\,Ag + 2\,Az - O\,Ag =$



$Az - O\,Ag + Ag_2\,O_2 + Az - O - Az$;

Digitized by Google

5. $\underset{\diagup\diagdown}{\text{Az}-\text{O}-\text{Az}}\ \text{H}_2 = 2\ \underset{\diagup\diagdown}{\text{Az}-\text{O}}\ \text{H}$;
$\quad\ \text{O}-\text{O}\qquad\ \text{O}-\text{O}\qquad\ \text{O}-\text{O}$

6. $3\ Ag_2\ O_2 + Az\ O_4\ Ag = 3\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_4\ Ag$;
7. $3\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_4\ Ag + O = 3\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_5\ Ag$.

Il faut accepter en outre l'existence de plusieurs combinaisons moléculaires de $Az\ O_4\ Ag$ et de $Az\ O_5\ Ag$ avec $Ag_2\ O_2$ (voir un peu plus loin) ; on n'y insistera pas du reste pour le moment. On fait observer seulement, que la forme cristalline octaédrique sera bien influencée par la plus grande masse de la molécule $Az\ Ag_7\ O_{11}$ (= $3\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_5\ Ag$), soit la masse de $3\ Ag_2\ O_2$. Il est dit en haut, qu'il se formera d'abord $Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_4\ Ag$, se transformant avec 1 O en $Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_5\ Ag$. Une nouvelle quantité de $Ag_2\ O_2$ se forme au dépens de 1 O de $Az\ O_5\ Ag$, et il se forme $2\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_4\ Ag$, se transformant en $2\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_5\ Ag$. Celui-ci donne $\frac{1}{2}$ O à une autre molécule d'azotate d'argent, ou 1 O à deux molécules de ce sel, comme auparavant, pour former $2\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_4\ Ag$, se transformant en $3\ Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_5\ Ag$, qui doit se trouver en équilibre avec son médium au moment de l'électrolyse. Comme cela résulte de ce qu'on faisait observer en haut, la molécule $Az\ O_5\ Ag$ est devancée par $Az\ O_4\ Ag$, qui se transforme en $Az\ O_5\ Ag$, donnant lieu à la formation de $Ag_2\ O_2$, ou plutôt de $Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_4\ Ag$, etc. (voir en haut). De sorte que le dioxyazotate d'argent $Az\ O_5\ Ag$, ou $Az\ O_4\ .\ O\ Ag$, serait l'intermédiaire pour la formation de $Ag_2\ O_2$, qui se forme par conséquent par suite d'une réaction dite secondaire. La formation au début de $Ag_2\ O_2$ (avant celle de $Az\ O_5\ Ag$), corps insoluble dans de l'eau, offrirait bien trop de difficultés, comme point de départ. Au contraire $Az\ O_5\ Ag$ sera bien soluble dans de l'eau, et fera naître (voir en haut) une combinaison insoluble avec $Ag_2\ O_2$, soit d'abord : $Ag_2\ O_2\ .\ Az\ O_4\ Ag$. Mais $Ag_2\ O_2$ ne se combine pas avec $Az\ O_3\ Ag$ (azotate d'argent), ce qui a été démontré anté-

Digitized by Google

rieurement ; car autrement il se pourrait former au début $Ag_2 O_2$, donnant naissance à $3 Ag_2 O_2 . Az O_3 Ag$, se transformant en $3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$ (en laissant de côté pour le moment les arguments qui s'opposent peut-être plus ou moins à une telle conception). Pour ce qui concerne la combinaison $Ag_2 O_2 . Az O_4 Ag$, formée d'abord avec le bioxyde d'argent (voir en haut), celle-ci se dissout probablement d'abord dans l'acide azotique rendu libre[1]) par l'électrolyse, de sorte que la formation du composé $3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$ pourrait se réaliser en solution ; celui-ci pourrait cristalliser de cette solution par diffusion avec la solution proprement dite, que le rend insoluble. La formation de $3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$ serait alors à interpréter peut-être ainsi, qu'il se forme d'abord du bioxy-azotate d'argent $Az O_4 Ag$ qui, en réagissant sur de l'azotate d'argent $Az O_3 Ag$, fera naître en premier lieu $Ag_2 O_2 . Az O_4 Ag$, se transformant successivement avec O et $Az O_3 Ag$ en :

$$Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$$
$$2 Ag_2 O_2 . Az O_4 Ag$$
$$2 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$$
$$3 Ag_2 O_2 . Az O_4 Ag$$
$$3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag,$$

le dernier desquels se déposera, d'après cet ordre d'idées, à l'état cristallin ; tandis que le composé cristallin, étant un assez bon conducteur pour l'électricité, peut fonctionner comme anode.

Quelques remarques à propos de la relation des deux restes $Az O_5 Ag$ et $Ag_2 O_2$ de la molécule $Az Ag_7 O_{11}$. En acceptant comme relation de ces restes dans le composé $Az Ag_7 O_{11}$ celle de $3 Ag_2 O_2 . Az O_5 Ag$, et en admettant que ce soit une combinaison moléculaire, on a par conséquent pour la relation de ces restes 3 : 1, exprimée dans $Ag_2 O_2$ et $Az O_5 Ag$ comme unités. On pourrait sup-

[1]) Ce Recueil T. XV, p. 30 et 31.

Digitized by Google

poser, comme dans d'autres cas analogues, que chacun de ces deux restes forme pour ainsi dire un individu chimique séparé, comme cela est p. e. le cas dans H_2O avec O et H ; on pourrait parler par conséquent dans une certaine mesure d'affinités moléculaires (comme on parle de combinaisons moléculaires) aussi bien que d'affinités atomistiques. Ainsi conçu, le reste $Az\,O_5\,Ag$ serait trivalent vis-à-vis $Ag_2\,O_2$ pris ici comme monovalent (tout arbitrairement). Il est à remarquer, que $Az\,O_5\,Ag$ se comporterait alors tant soit peu comme en général l'atome Az (du reste fortuitement) :

$$3\,(Ag_2\,O_2)^{\prime}\,.\,(Az\,O_5\,Ag)^{\prime\prime\prime}.$$

Quoiqu'il faille avouer, que de telles considérations ont pour le moment très peu de valeur, le temps viendra peut-être, où l'on devra s'occuper davantage des combinaisons soi-disant moléculaires, et appliquer le principe des affinités des atomes (et des restes composés, avec des affinités libres) aux restes de composés moléculaires. Car proprement dit, on a au fond plus ou moins le droit d'attribuer à cette sorte de restes des affinités (toujours en suivant un chemin purement spéculatif), quand on admet que les atomes aussi sont des combinaisons. On pourrait même aller plus loin dans cette voie, et accepter, que ces atomes des atomes (actuels) sont composés à leur tour, et ainsi de suite jusqu'à l'infini. Il ne s'agit ici que d'une idée abstraite, à savoir, que la composition de la matière n'est pas à suivre jusqu'au bout, la matière étant infiniment composée dans le sens indiqué. Que la matière soit directement accessible à nos sens ou indirectement, ou pas du tout accessible (de nature théorique), il semble qu'on doit se figurer, qu'au fond tout matière soit infiniment composée, ou en d'autres termes, qu'à la fin des fins il n'y a pas de fin.

Sur l'acide perazotique. Pour compléter ce qui est dit sur ce sujet dans les mémoires précédents [1]), remarquons

[1]) Voir ce Recueil, T. XVI, p. 87.

Digitized by Google

que la formule de structure suivante a encore été donnée à ce corps [1]) :

$$Az\,O_2 — O — O — Az\,O_2.$$

au lieu de $Az\,O_2 — O — Az\,O_2$ donnée auparavant. Dans ce dernier cas l'atome d'oxygène (O) est lié aux deux atomes d'azote. On ne veut pas insister sur ce sujet, du moins à présent, mais, comme on le voit, il pourrait exister au moins deux isomères de la formule moléculaire $Az_2\,O_6$.

Les expériences décrites dans ce mémoire, et les considérations de nature théorique, semblent pouvoir être résumées ainsi.

Conclusions. 1. En éliminant un atome d'oxygène (1 O) de la molécule du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ (soit $3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$), et en traitant le résidu avec de l'eau (à la température ordinaire), il reste du bioxyde d'argent [2]) $Ag_2\,O_2$ (soit $3\,Ag_2\,O_2$ sur $1\,Az\,O_3\,Ag$ extrait par l'eau). L'azotate d'argent pouvant être éliminé relativement en peu de temps, on pourrait y puiser peut-être un argument en faveur de la formation d'un composé [3]) $Az\,O_4\,Ag$, du monoxy-azotate d'argent, par suite de l'élimination de 1 O de $Az\,O_5\,Ag$. Et parce qu'il reste $3\,Ag_2\,A_2$ (sur $Az\,Ag_7\,O_{11} = 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$), on peut en déduire un argument précieux pour la formule de structure $3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$ du peroxy-azotate d'argent.

2. En vue de quelques propriétés du bioxyde argentique $Ag_2\,O_2$, notamment de sa stabilité relativement grande, du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ (soit $3\,Ag_2\,O_2$.

---

[1]) N. Hand. d. Chem. v. Fehling u. Hell, T. VI, p. 18 9 (1897).
[2]) Voir ce Mémoire p. 130.
[3]) l. c. p. 137.

Digitized by Google

$Az\,O_5\,Ag$) fut chauffé avec de l'e a u [1]). De l'azotate d'argent $Az\,O_3\,Ag$ se dissout dans ce cas, de l'oxygène devient libre, et on a pour résidu du b i o x y d e d'a r g e n t $Ag_2\,O_2$, à savoir 3 $Ag_2\,O_2$ sur la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$ (soit 3 $Ag_2\,O_2$. $Az\,O_5\,Ag$) du peroxy-azotate d'argent. C'est un argument encore plus fort que celui donné en haut, pour la formule de structure 3 $Ag_2\,O_2$. $Az\,O_5\,Ag$, donnée déjà auparavant provisoirement, de sorte qu'elle est à présent bien à considérer comme étant basée sur des faits assez positifs. Les derniers résultats surtout sont un contrôle excellent de ceux acquis concernant la vitesse relative avec laquelle les 5 O („oxygène excédant") sont éliminés successivement, résultats qui le rendaient plus ou moins probable, que ces 5 O sont à diviser à cet égard en deux groupes, à savoir [2]) en 3 O + 2 O (3 $Ag_2\,O_2$. $Az\,O_5\,Ag$ = 3 Ag_2 O. 3 O. $Az\,O_3\,Ag$. 2 O).

3. On a fondé sur la dite propriété du peroxy-azotate d'argent ($Az\,Ag_7\,O_{11}$ = 3 $Ag_2\,O_2$. $Az\,O_5\,Ag$) d'être décomposé par l'eau bouillante (voir en haut sub 2), un mode de préparation d u b i o x y d e d'a r g e n t $Ag_2\,O_2$, qui permet de se procurer ce composé important d'une façon relativement facile, et en quantité notable [3]).

4. En se servant de cette propriété du peroxy-azotate d'argent (voir sub 2), on a tâché de doser d'une façon d i r e c t e l oxygène excédant [4]) du d i o x y-a z o t a t e d'a r g e n t $Az\,O_5\,Ag$, qui en fait partie. Au lieu de 2 O, comme l'exige la théorie, on n'a trouvé pourtant que 1.8 O. Des dosages ultérieurs rendront peut-être cette différence (soit environ 0.2 O) plus petite.

5. L'étude du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ (= 3 $Ag_2\,O_2$. $Az\,O_5\,Ag$) est poursuivie, et cela surtout pour ce qui concerne sa propriété d'être assujetti à une d é c o m p o s i t i o n

---

[1]) Voir ce Mémoire, p. 139.
[2]) Voir ce Recueil, T. XVI, p. 64–76; et ce Mémoire p. 148.
[3]) Voir ce Mémoire p. 144.
[4]) l. c. p. 157.

Digitized by Google

spontanée[1]), de même dans le vide partiel[2]), et quant au nombre[3]) d'atomes d'oxygène éliminés probablement par cette décomposition.

6. Le mode de formation et l'ordre dans lequel se présentent les restes $Az\,O_5\,Ag$ et $Ag_2\,O_2$ (de la molécule $Az\,Ag_7\,O_{11}$) sont discutés. Et la conclusion qui en est à tirer serait, qu'il se forme vraisemblablement d'abord $Az\,O_5\,Ag$ et alors $Ag_2\,O_2$ (par suite de l'action de 1 O, enlevé à $Az\,O_5\,Ag$, sur $Az\,O_3\,Ag$); des deux restes endothermiques celui avec le maximum d'énergie propre étant transformé probablement en partie dans le reste avec moins d'énergie[4]).

Il est traité encore de la relation dans laquelle les deux restes se trouvent dans la molécule (soit celle de 3 : 1), ce qui faisait soulever quelques considérations théoriques quant à la composition de la matière comme telle[5]).

7. Quelques propriétés sont mentionnées ou discutées du bioxyde d'argent[6]) $Ag_2\,O_2$, du bioxy-azotate d'argent $Az\,O_5\,Ag$ (composé en partie de nature théorique, du moins non encore isolé), du peroxy-azotate d'argent $Az\,Ag_7\,O_{11}$ ($= 3\,Ag_2\,O_2\,.\,Az\,O_5\,Ag$), et de l'oxyde argentique $Ag_2\,O$, qui en dérive[6]).

Il est fait part aussi d'une formule de structure attribuée à l'acide perazotique[7]).

8. Un chapitre traite des peroxydes d'argent différents, et de la confusion énorme qui règne à cet égard dans la littérature chimique[8]).

Dans un mémoire suivant on traitera surtout du peroxysulfate d'argent. L'étude de ce composé offre beaucoup

[1]) l. c. p. 162.
[2]) l. c. p. 161.
[3]) l. c. p. 164.
[4]) l. c. p. 165.
[5]) l. c p. 171.
[6]) l. c. p. 149—153.
[7]) l. c. p. 172.
[8]) l c. p. 152.

Digitized by Google

plus de difficultés que ce n'est le cas avec le peroxy-azotate d'argent, principalement quant à la préparation, vu la solubilité restreinte du sulfate d'argent. Plutôt que de traiter une partie du sujet, on voulait donner le tout à la fois; et c'est pour cette raison que quelques résultats définitifs de cette étude, qui auraient dû trouver une place dans ce mémoire, comme on l'avait annoncé d'abord, sont réservés pour le mémoire suivant.

Utrecht, le 24 Décembre 1897.

Digitized by Google

Recherches sur la nature des parois sémiperméables,

PAR M. J. MIJERS.

Quelques précipités de nature gélatineuse, séparant une solution quelconque et de l'eau, laissent seulement passer l'eau. Cette propriété, découverte en 1867 par M. M. Traube, a été nommée par lui la sémiperméabilité. Pour la démontrer, il faut laisser prendre naissance à un de ces précipités sur une paroi poreuse quelconque, capable de résister à quelque pression.

Traube a la premier cherché à expliquer la fonction de ces parois, en les considérant comme des cribles à molécules. Leurs interstices moléculaires sont selon lui assez grands pour laisser passer les molécules de l'eau, mais trop petits pour donner passage aux molécules de toute autre substance en solution.

En 1890, M. W. Oostwald énonça une modification de cette hypothèse, en envisageant ces parois comme des cribles à ions. Il la fondait sur le résultat d'une expérience, qui est une reprise des recherches de Daniell et Miller, il y a environ cinquante ans [1]). M. Ostwald fit communiquer deux verres, remplis d'une solution normale de $CuSO_4$, par un tube en U renversé, fermé aux deux bouts par du papier parchemin et contenant une solution normale de $K_4Fe(CAz)_6$.

---

[1]) Philos. Transac. 1840, T. I, p. 209 et 1844, T. I, p. 18. Je cite d'après G. WIEDEMANN, die Lehre des Galvanismus 2e édit. T. I. p 571 et 573.

Digitized by Google

Il se formait bientôt, sur ce papier, la membrane dite sémi-perméable. Il fit passer alors à travers ce système un courant électrique, fourni par deux éléments Leclanché et il observa que le courant passait toujours, bien qu'il fût assez affaibli par la résistance du système. Le lendemain l'intensité du courant n'avait pas changé et le système montrait un courant de polarisation. Un dépôt de cuivre métallique se trouva sur les parois sémiperméables. C'est pourquoi M. Ostwald énonça l'opinion que ces parois sont en même temps conducteurs comme les métaux, et des cribles à ions.

Les expériences de Daniell et Miller, citées ci-dessus, diffèrent de celle de M. Ostwald, d'abord par la nature de la membrane employée. Le papier parchemin étant inconnu dans ce temps, ces savants fermèrent leur tube en forme de U par un morceau de vessie. Puis, c'était une solution de K O H qui se trouvait dans leur tube. Les résultats obtenus diffèrent un peu et pour cause de ceux du savant allemand. Dans le livre de M. Wiedemann que j'ai cité se trouve une tentative pour expliquer les faits observés. J'ignore si elle est originaire des savants anglais ou de M. Wiedemann lui-même. La supposition est avancée que le précipité, formé sur le morceau de vessie, est égal à un conducteur métallique. M. Ostwald s'exprime d'une manière plus positive en disant que l'expérience lui a montré, que la paroi sémi-perméable se comporte comme un conducteur métallique.

Un peu plus tard que M. Ostwald, M. G. Tammann publia quelques recherches sur la conductibilité des parois sémiperméables. Il trouva que l'intensité du courant n'est pas affaiblie d'une manière notable, quand il traverse un système dont une telle paroi fait part. Ce savant énonce l'opinion, que ces parois sont comparables à des solutions aqueuses.

En répétant l'expérience de M. Ostwald l'aspect de dépôt de cuivre sur les parois sémiperméables attira mon attention. Ce n'était pas une masse cohérente, une lame ; mais une éponge, une mousse métallique. Le dépôt avait l'air d'être composé de plusieurs îles spongieuses qui, ayant pris nais-

Digitized by Google

sance sur plusieurs points différents, avaient augmenté à leur rencontre. Ce fait apporta un doute sur l'exactitude de l'explication, donnée par M. Ostwald.

J'entrepris les recherches suivantes pour jeter du jour sur la fonction de ces parois. Un verre cylindrique est fermé par une paroi de $Cu_2 Fe (C Az)_6$, déposée sur du papier parchemin. Quelques dizaines de centimètres cubes d'une solution normale de $Cu S O_4$ sont placées dans ce verre, et ensuite il est disposé dans une cuve à l'électrolyse, remplie de la même solution. Un courant fourni par deux élements de Bunsen parcourt le système. Après une demi-heure, il n'y a pas encore de dépôt sur la paroi. Ce n'est qu'après quelques heures, quand le liquide dans le verre est devenu presque incolore, que ce dépôt se présente.

J'ai répété cette expérience en y ajoutant le dosage du cuivre, déposé sur la cathode, qui se trouve dans le verre fermé d'une paroi de $Cu_2 Fe (C Az)_6$. Dans ce verre on pose une cathode en platine de poids connu, tout comme au dosage du cuivre par la voie électrolytrique. Dix centimètres cubes d'une solution normale de $Cu S O_4$ sont mis dans le verre, et le courant passe jusqu'à la décoloration de cette petite quantité de liquide. Voici le résultat de l'opération.

Poids de l'électrode avec le cuivre déposé		4.945 gr.
„ „ „	avant l'essai	4.525 „
	cuivre déposé	0.420 gr.

Or, la quantité de cuivre, contenue dans le liquide, est de 0.3155 gr. ; il y a donc un surplus de 0.1045 gr., qui a traversé la paroi sémiperméable.

A cet essai quantitatif j'ai ajouté encore des essais qualitatifs. Dans un verre égal au précédent, et comme celui-ci disposé dans une cuve électrolytique, sont placés un peu d'eau acidulée et une cathode en platine. Ce n'est qu'après quelques minutes que le métal apparaît sur le platine. Les ions du cuivre emploient ces quelques minutes pour traverser et la paroi sémiperméable et la couche d'eau acidulée. Le pré-

Digitized by Google

cipité de $Cu_2 Fe (C Az)_6$ n'est pas attaqué par l'eau acidulée, pas même sous l'influence du courant. Celui-ci ayant passé par le système quatre heures durant, la couleur de la paroi était aussi foncée qu'au commencement, tandis que la quantité de cuivre déposée dépassait au moins cent fois celle qui est contenue dans le précipité de $Cu_2 Fe (C Az)_6$ de la paroi.

Dans le verre, fermé par une paroi en $Cu_2 Fe (C Az)_6$, disposé dans la cuve électrolytique et muni d'une cathode en platine, sont placés quelques centimètres cubes d'une solution normale de $K Az O_3$. Le courant ne forme point de dépôt métallique sur la cathode, pas même après une heure. Sur le fond du cylindre se trouve un précipité de $Cu (O H)_2$. Ainsi les ions de cuivre avaient aussi dans ce cas traversé la paroi sémiperméable.

Tous ces résultats montrent que les parois sont traversées par les ions de cuivre et qu'elles en méritent pas le nom de cribles à ions.

Les recherches suivantes m'ont appris qu'elles sont des conducteurs d'une nature toute différente des métaux.

a) Dans une cuve électrolytique à sulfate de cuivre sont placées entre la cathode et l'anode une paroi sémiperméable de $Cu_2 Fe (C Az)_6$, fixée entre deux anneaux d'ébonite, et une lame circulaire de platine, ayant la même dimension que l'appareil sémiperméable. Un courant fourni par deux éléments de Bunsen est envoyé par le système et aucune trace de métal n'est déposée sur la paroi. Il y avait pourtant du cuivre sur la lame de platine, surtout au milieu, tandis que la marge, étant protégée par les anneaux d'ébonite, ne montrait aucune particule de cuivre.

b) Deux verres cylindriques sont fermés à un des bouts par du papier perchemin et l'on fait prendre naissance sur l'une de ces membranes à un précipité de $Cu_2 Fe (C Az)_6$, sur l'autre de $Zn S$. Les deux parois sont ensuite lavées parfaitement. Puis, dans un vase plat contenant une solution de $K Az O_3$ on place deux couvercles de boîte en verre, remplis à moitié de mercure. Les verres à paroi sémiperméable

Digitized by Google

sont disposés dans cet appareil de telle manière, que la paroi de chaque cylindre est en contact avec le mercure dans un des couvercles. On plonge dans le mercure des électrodes en platine, soudées dans des tubes en verre et on les relie avec un galvanomètre sensible. Le circuit fermé, l'aiguille accuse une déviation d'environ 10°. Ces deux parois, plongeant dans un même liquide, forment donc une pile.

Le résultat de ces recherches n'admet pas la supposition que les parois sémiperméables soient des cribles à ions. Et si elles méritent le nom de conducteurs, elles fonctionnent d'une manière différente de celle des métaux et des électrolytes. Car d'une part le cathion ne perd pas sa charge au moment qu'il touche à ou qu'il passe par la paroi sémiperméable, or, il ne prend pas la forme d'une particule métallique. D'autre part les précipités, qui forment les parois sémiperméables ne conduisent par le courant par le transport de leurs ions.

Hoorn, Janvier '98.

Digitized by Google

Les points de solidification des acides stéarique et palmitique purs et de leurs mélanges.

PAR *M.* L. E. O. DE VISSER.

Ayant à ma disposition une quantité illimitée de matière pour la préparation des deux acides en question, j'ai répété les expériences de M. Heintz [1]).

Ce savant a trouvé les valeurs suivantes pour les points de fusion et de solidification des deux acides et de leurs mélanges.

acide stéar.	acide palm.	p. de fusion.	p. de solidif.	différences.
100	0	69°.2 C.		
90	10	67.2	62°.5 C.	4°.7 C.
80	20	65.8	60.8	5.0
70	30	62.9	59.3	3.6
60	40	60.3	56.5	3 8
50	50	56.6	55.0	1.6
40	60	56.3	54.5	1.8
35	65	55.6	54.3	1.3
32.5	67.5	55.2	54.0	1.2
30	70	55.1	54.0	1 1
20	80	57.5	53.8	3.7
10	90	60.1	54.5	5.6
0	100	62.0		

En représentant graphiquement ces données, on voit que la surfusion a exercé une action perturbatrice. En réalité,

---

[1]) Pogg: Ann. **92**, p. 588.

Digitized by Google

pour les mélanges, le point de fusion (le commencement de fusion) est situé au-dessous du point de solidification (le commencement de solidification), tandis que M. Heintz trouve des différences dans l'autre sens, situées entre 1°.1 C. et 5°.6 C.

Quoique la méthode suivie ne soit pas mentionnée, on peut conclure de ces faits que M. Heintz a fait usage de la méthode des tubes capillaires, qui donne lieu à des surfusions très notables.

Ainsi les valeurs trouvées par M. Heintz pour les points de fusion se rapprochent beaucoup plus de la vérité, que celles des points de solidification.

Cependant aujourd'hui la détermination des points de solidification a la préférence, quand on évite soigneusement la surfusion et en opérant sur une quantité de matière suffisamment grande, soit en ce cas 50 grammes.

Il y a trois ans, que j'ai fait une communication à ce sujet au cinquième congrès national de sciences exactes à Amsterdam (le 20 avril 1895)[1]. Depuis j'ai répété les observations, et bien en poursuivant les points de solidification des mélanges à des intervalles plus petits pour une partie de la courbe. Ces déterminations sont d'un accord parfait avec les précédentes.

Préparation de l'acide stéarique pur.

Pour ce but un suif végétal, appelé „Minjak Tingkawand", provenant de l'île de Bornéo, était le point de départ. Le point de solidification de ses acides gras était 54° C.; ceux-ci se composent des acides stéarique, palmitique et oléique.

Après avoir saponifié le suif, et séparé les acides gras, on les coulait dans des moules d'une capacité de 1000 c.c. environ, et on les laissait refroidir jusqu'au lendemain.

---

[1]) Voir: „Handelingen van het vijfde Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres", p. 125.

Digitized by Google

Alors on retirait les pains (d'une épaisseur de $3^1/_2$ c.m.) et on les plaçait dans des tissus de linge pur. On les soumettait ensuite à l'action d'une presse-à-vis horizontale très puissante. L'acide oléique s'écoule, et les acides gras solides sont ensuite dissous dans leur même poids d'alcool (à 92 p. 100).

La solution alcoolique chaude est moulée et traitée ensuite de la même manière que les acides gras auparavant. Des plaques de verre couvrent les moules, pour prévenir la vaporisation de l'alcool. Ces recristallisations étaient répétées cinquante et une fois.

Après chaque pression la solution alcoolique écoulée fut évaporée ; le résidu d'évaporation fut ensuite saponifié et le savon acidifié ; après avoir lavé les acides gras mis en liberté on détermina leur point de solidification, avec une extrême précision ; cette température fut comparée avec le point de solidification du produit obtenu, après l'avoir saponifié et traité ensuite de la même manière, en vue de la formation possible de l'éther alcoolique de l'acide stéarique.

Dès la quarante cinquième cristallisation cette comparaison ne donna plus de différence ; ou en conclut que l'alcool mère contient dès lors le même produit que la substance qui s'en est séparée par cristallisation, ou en d'autres termes : que le produit recristallisé a obtenu une pureté maximale. Néanmoins les cristallisations ont été répétées encore six fois en plus.

C'est donc „mutatis mutandis" la même méthode de contrôle quant à la pureté de la matière obtenue, que j'ai appliquée à l'acide acétique [1]).

Le point de solidification de l'acide stéarique pur ainsi obtenu est 69°.320 C. (Thermomètre-étalon Tonnelot N°. 4816 en verre dur ; toutes corrections appliquées), ou 69°.427 C. dans l'échelle du thermomètre à hydrogène.

---

[1]) Voir Recueil des travaux chimiques des Pays-Bays, T. XII, p. 115. Voir aussi ma thèse: „Proeven met den Manokryometer".

Digitized by Google

Préparation de l'acide palmitique pur.

Pour préparer l'acide palmitique, j'ai suivi la même méthode que pour l'acide stéarique, mais en opérant sur un suif appelé: „suif végétal de la Chine", provenant des graines du „Stillingia sebifera". Ce suif ce compose surtout des glycérides des acides palmitique et oleïque, et d'un peu de glycéride de l'acide stéarique.

Le point de solidification des acides gras est 56°.2 C.

Après trente cristallisations le produit satisfaisait aux conditions de pureté, mentionnées ci-dessus pour l'acide stéarique. De même qu'avec celui-ci, les cristallisations étaient répétées encore six fois en plus.

Le point de solidification de l'acide palmitique, obtenu ainsi à l'état de pureté, est 62°618 C. (thermomètre-étalon Tonnelot N°. 4816, en verre dur; toutes corrections faites), ou 62°.532 C. dans l'échelle du thermomètre à hydrogène.

Les points de solidification des mélanges sont déterminés, à l'aide du même thermomètre-étalon, avec une quantité de 50 grammes de matière.

Les deux acides sont fondus en proportions voulues, en prenant pour chaque détermination de la matière fraîche. On coule le mélange fondu dans un vase en verre cylindrique, qui se trouve dans un autre un peu plus large, de sorte qu'il se trouve une couche d'air de 2 m. m. entre ces deux. Le premier vase repose sur trois morceaux de liège pointus. Le tout est plongé dans un bain d'eau, pourvu d'un couvercle qui laisse passer les bords des vases cylindriques et la tige d'un agitateur.

Le bain d'eau est porté à une température de 0°,2 à 0°, 3 C. au-dessous du point de solidification du mélange des acides, et cette température est maintenue constante pendant la durée de l'expérience.

On plonge le thermomètre dans les acides fondus, en agitant de temps en temps. Au moment, où les acides commencent à se solidifier, on agite plus fortement. Quand

Digitized by Google

le mélange des particules cristallines avec le liquide est complet, on y suspend le thermomètre à l'aide d'un support à crochet. Il faut avoir bien soin que le mélange surpasse de deux centimètres, le réservoir du thermomètre et que le bout de celui-ci soit distant à un centimètre du fond du vase.

Alors on note la température maximum et on applique les corrections individuelles du thermomètre et celle de la colonne émergeante.

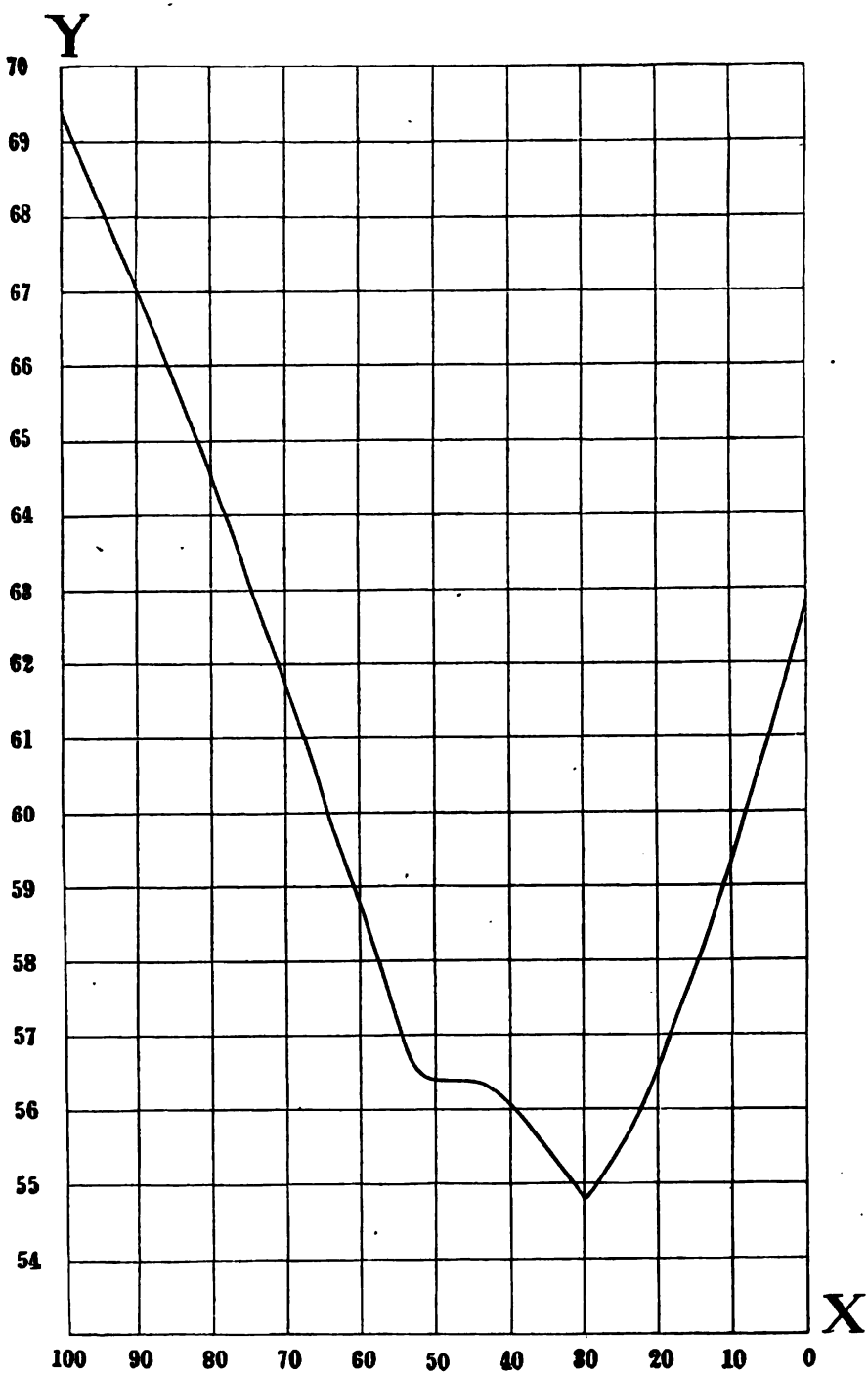
Les températures sont données dans l'échelle du thermomètre à mercure en verre dur. (Au besoin on en pourrait déduire les températures corresdondantes dans l'échelle du thermomètre à hydrogène ; voir pour cela : „Guillaume, thermométrie de précision" p. 332.)

Le tableau suivant comprend les données numériques des points déterminés.

Points de solidification de mélanges des acides stéarique et palmitique.

Teneur en acide stéarique pour 100 du mélange.	Point de solidification.	Teneur en acide stéarique pour 100 du mélange.	Point de solidification.
100	69°.32 C.	43	56°.31 C.
90	67.02	42	56.25
80	64.51	41	56.19
70	61 73	40	56.11
60	58.76	39	56.00
55	57 20	38	55.88
54	56.85	37	55.75
53	56.63	36	55.62
52	56.50	34	55.38
51	56.44	32	55.12
50	56.42	30	54.85
49	56.41	29	54.92
48	56.40	25	55.46
47	56.40	20	56.53
46	56.39	15	57.80
45	56.38	10	59.31
44	56.36	0	62.618

Digitized by Google



Digitized by Google

La courbe (voir la planche), qui relie les points d'observation, montre une particularité.

Elle possède deux points d'inflexion. Le premier se rapporte au mélange de 54 p. 100 d'acide stéarique ; il n'y a plus rien à en dire pour le moment.

Le second se rapporte au mélange de 47.5 p. 100 d'acide stéarique ; la tangente en ce point est parallèle à l'axe des X, l'axe des compositions.

Il n'est pas difficile d'en comprendre la signification.

Il est bien notoire, que les acides stéarique et palmitique, fondus ensemble, ne cristallisent pas séparément, mais qu'il se sépare une combinaison des deux en relation variable, relation qui dépend de la proportion quantitative des deux acides présents dans la masse fondue ; c'est un phénomène auquel M. van 't Hoff a donné le nom de „dissolution à l'état solide" (feste Lösung").

En suivant la courbe, en partant du côté gauche, la phase solide (ce qui cristallise d'abord du mélange) devient de plus en plus riche en acide palmitique ; à partir du mélange, contenant 54 p. 100 d'acide stéarique, l'abaissement du point de solidification, pour un même changement dans la composition, devient d'une manière très-visible de plus en plus petit.

Pour une composition de 47.5 p. 100 d'acide stéarique l'abaissement du point de solidification passe par zéro, pour s'accroître de plus en plus après ce point.

Il faut en conclure que du mélange contenant 47.5 p. 100 d'acide stéarique la phase solide, qui s'en sépare par refroidissement, a la même composition que le mélange lui-même ; en d'autres termes : la phase liquide ne change pas sa composition, ni son point de solidification, pendant toute la durée de la cristallisation, ou bien ce mélange se comporte comme un corps simple. C'est ce que m'a appris aussi l'expérience.

J'ai fait cristalliser une quantité de 200 grammes de ce mélange, jusqu'à ce qu'il n'en restât plus que 50 rgam-

Digitized by Google

mes à l'état liquide; cette partie liquide séparée montra tout-à-fait le même point de solidification que le mélange primitif.

Il va sans dire que la courbe des points de solidification des mélanges binaires d'autres corps, donnant lieu au phénomène de la „dissolution à l'état solide", aura une partie analogue au cas observé.

Voilà pour les corps fusibles une méthode de plus pour la recherche du phénomène en question, sans séparation ni analyse des phases.

Il ne faut pas confondre ce point remarquable avec le point cryohydratique. Celui-ci doit contenir au-moins deux phases solides, tandis que celui-là n'en contient qu'une.

Le point de solidification le plus bas, situé à 54°.8175 C. (trouvé par une minime interpolation graphique), se rapportant au mélange à 29.76 p. 100 d'acide stéarique, c'est le point cryohydratique.

Ce mélange aussi, comme tout mélange cryohydratique, montre une température constante pendant toute la durée de la solidification. Il y a ici deux phases solides: l'une se composant d'une „dissolution solide" d'acide palmitique dans de l'acide stéarique, l'autre d'une „dissolution solide" d'acide stéarique dans de l'acide palmitique. Naturellement dans ces deux phases solides les acides ne sont pas présents dans le même rapport quantitatif; autrement il ne serait pas question de deux phases solides, comme l'exige la théorie du point cryohydratique.

Schiedam, Févr. 13, 1898.

Laboratoire
de la manufacture de bougies: „Apollo".

Digitized by Google

190

L'action de l'acide azotique réel à la température ordinaire sur quelques amides aromatiques,

PAR M. H J. TAVERNE.

Dans une note précédente [1]) j'ai décrit l'action de l'acide azotique réel sur les amides, mono- et diméthylamides des acides benzoïque, phénylacétique et phénylpropionique, à 0° et pendant un temps très court. J'ai démontré que dans ces conditions les dérivés de l'acide benzoïque fournissent les dérivés correspondants de l'acide m é t a nitrobenzoïque, tandis que ceux des acides phénylacétique et phénylpropionique donnent les dérivés n i t r é s p a r a. Les groupes amido, méthyl- et diméthylamido restaient intacts.

Si au contraire on effectue la réaction à la température ordinaire et si on laisse agir l'acide azotique plus longtemps, les groupes $Az\,H_2$, $Az\,H\,C\,H_3$ et $Az\,(C\,H_3)_2$ sont attaqués d'une façon analogue à celle que M. Franchimont a observée avec les amides correspondants des acides aliphatiques [2]).

Les amides des acides benzoïque, phénylacétique et phénylpropionique ont fourni du protoxyde d'azote ; le même résultat fut obtenu avec les amides des acides métanitrobenzoïque, paranitrophénylacétique et paranitrophénylpropionique.

---

[1]) Ce Rec. XVI, p. 33 et 253.

[2]) Ce Rec. II, p. 340.

Digitized by Google

Les monométhylamides de ces acides fournirent du protoxyde d'azote et du nitrate de méthyle ; les diméthylamides donnèrent la diméthylnitramine.

En même temps les résidus acides sont nitrés mais pas tout à fait de la même façon qu'à basse température. Les dérivés de l'acide benzoïque fournirent à côté de l'acide métanitrobenzoïque aussi l'acide orthonitrobenzoïque. Ni dans ce cas, ni avec les dérivés de l'acide métanitrobenzoïque on n'obtint des acides dinitrés, tandis qu'avec les dérivés des acides phénylacétique et phénylpropionique, ainsi qu'avec ceux de ces acides paranitrés j'ai obtenu des acides dinitrés en position ortho et para par rapport à la chaîne latérale.

Partie expérimentale.

Les expériences furent faites dans de petits appareils tels que M. Franchimont les a employés et décrits [1]).

Dans le cas d'un dégagement gezeux on laissait l'action de l'acide azotique se prolonger jusqu'à ce que le dégagement cessât.

Pour les diméthylamides, qui dégagent pas de gaz, on fit durer l'action pendant le même temps requis pour les monométhylamides.

En général j'ai remarqué que la réaction se passait plus rapidement avec les amides à courte chaîne latérale, de sorte qu'avec les amides et méthylamides de l'acide phénylpropionique elle exigeait le plus de temps.

I. Action de l'acide azotique réel sur la benzamide, la méthyl- et diméthylbenzamide et sur leurs dérivés métanitrés.

Les dérivés métanitrés furent obtenus par l'action de

---

[1]) Ce Rec. T. II, p. 341.

Digitized by Google

$HAzO_3$ à basse température et courte durée sur les amides[1]). Les amides et diméthylamides des acides benzoïque et métanitrobenzoïque donnèrent du protoxyde d'azote, reconnu 1°. à sa solubilité dans de l'eau, 2°. à sa propriété de rallumer une allumette incandescante. Les diméthylamides ne fournirent pas de gaz. La recherche des autres produits fut effectuée de la façon suivante.

a. Chez la benzamide et la métanitrobenzamide. La solution dans l'acide azotique fut versée dans une assez grande quantité d'eau glacée, saturée par le carbonate de sodium, puis rendue faiblement acide au moyen d'acide azotique dilué. On épuisa le liquide par de l'éther, qui évaporé fournit un résidu qu'on recristallisa par l'eau. Avec la métanitrobenzamide je n'ai obtenu que l'acide métanitrobenzoïque car le point de fusion de l'acide obtenu dans diverses cristallisations, restait constant à 141°. En outre je l'ai employé à préparer le sel d'argent que j'ai transformé avec l'iodure de méthyle en éther méthylique dont le point de fusion se trouvait à 78°.5 et qui était donc pur.

Avec la benzamide elle-même au contraire il s'était formé à côté de l'acide métanitrobenzoïque, l'acide orthonitré. Car par l'éthérification j'ai obtenu un mélange d'éthers composés duquel j'ai séparé le métanitrobenzoate, de l'orthonitrobenzoate de méthyle par un traitement avec l'alcool méthylique froid. En saponifiant le dernier j'ai obtenu l'acide orthonitrobenzoïque du point de fusion 145°.

b. Chez les monométhylamides des acides benzoïque et métanitrobenzoïque. Le protoxyde d'azote fut recueilli et reconnu dans le cas précédent. L'acide azotique contenant les autres produits de la réaction fut versé dans l'eau glacée puis saturé à peu près par le carbonate de sodium et enfin distillé, on recueillit séparément les gouttes oléagineuses qui arrivaient les premières. J'en ai

---

[1]) Ce Rec. XVI, p. 33 et 253.

Digitized by Google

déterminé le point d'ébullition, qui fut trouvé à 66°. Un petit peu fut saponifié avec une goutte d'une forte lessive de potasse pure ne contenant pas trace d'azotate ni d'azotite. Le produit additionné d'une solution d'indigo et d'acide sulfurique concentré, décolora immédiatement l'indigo. En chauffant quelques gouttes très fort il se produisit une détonation accompagnée d'une flamme jaune livide. De toutes ces propriétés découle suffisamment que le produit obtenu est l'azotate de méthyle. La recherche des acides eut lieu comme dans le cas précédent et avec le même résultat c'est à dire que la méthylbenzamide fournit les acides méta- et orthonitrobenzoïque tandis que le métanitrobenzométhylamide ne fournit que l'acide métanitrobenzoïque.

c. Chez les diméthylamides des acides benzoïque et metanitrobenzoïque. Aucun dégagement de gaz n'avait eu lieu. L'acide azotique contenant les produits de la réaction fut versé dans l'eau glacée et saturé exactement par le carbonate de sodium. La solution neutre fut épuisée par l'éther, la solution étherée, filtrée fut abandonnée à l'évaporation spontanée dans une haute éprouvette. Elle fournit des crsitaux qui furent dissous dans un peu d'eau, qu'on distilla ensuite. Ce qui passa le premier fut épuisé par l'éther, la solution éthérée fut séchée par le chlorure de calcium, filtrée et évaporée. Le résidu se cristallisa et fondit à 57°. Ce qui passait ensuite dans le distillation fut traité par du zinc et de l'acide acétique ; après filtration et addition d'un excès de potasse caustique il réduisit la liqueur de Fehling à chaud. Il est donc bien certain qu'il s'était formé de la diméthylenitramine. Les acides qu'on rechercha ensuite furent les mêmes que dans les deux cas précédents.

II. Action de l'acide azotique réel sur les amides, méthyl- et diméthylamides des acides phényl- et paranitrophénylacétique.

Les dérivés paranitrés furent obtenus par l'action de

Digitized by Google

l'acide azotique réel à basse température et à courte durée [1])

L'action fut effectuée comme avec les dérivés de l'acide benzoïque, mais pour neutraliser le liquide acide obtenu en versant la solution azotique dans l'eau glacée on s'est servi de carbonate de barium, au lieu de celui du sodium.

Le protoxyde d'azote, l'azotate de méthyle, et la diméthylenitramine furent reconnus comme auparavant. Pour la recherche des acides j'ai acidifié la solution barytique neutre avec de l'acide azotique faible jusqu'à ce que le papier de congo en indiquât un petit excès, puis je l'ai épuisé par l'éther. Le résidu de celui-ci fut recristallisé deux fois par l'eau bouillante et avait alors le point de fusion de 160° qui c'est celui de l'acide dinitrophénylacétique 1. 2. 4.

Le résultat d'un dosage d'azote fut que 0.2008 gr. fournirent 21 c. c. d'azote à 16° et 777 m. m. ou 12.41 p. 100 ; ce qui correspond avec la teneur en azote d'un acide dinitrophénylacétique qui est de 12.39 p. 100 tandis que l'acide mononitré n'en contient que 7.73 p. 100.

Cet acide chauffé au dessus de son point de fusion dégage de l'acide carbonique, et si on le fait bouiller avec un excès d'eau de baryte il se forme du carbonate de barium. J'ai chauffé une partie de l'acide dans un bain d'air à 180° jusqu'à ce que le dégagement de gaz cessât. Le résidu fut recristallisé quelques fois par l'alcool et fut reconnu être le dinitrotoluène 1. 2. 4. du point de fusion de 70°. L'acide est donc bien celui qui est connu comme acide dinitrophénylacétique 1. 2. 4.[2]). Je l'ai obtenu aussi bien dans la

---

[1]) Ce Rec. XVI p. 33 et 253.

[2]) Radziszewski Ber. d. D. ch. Ges. II p. 210. Gabriel & Meijer Ber. d. D. ch. Ges. XIV. p. 823. J'ai préparé, pour la comparaison, le dinitrotoluène selon la méthode de Beilstein et Kuhlberg (Ann. d. ch. 115. p. 13). Un meilleur résultat fut obtenu en abandonnant à soi pendant deux jours, sans le bouillir, le mélange de toluène, d'acide nitrique et sulfurique La masse reste alors incolore et la majeure quantité du dinitrotoluène se sépare déjà en cristaux.

Digitized by Google

nitration de l'amide, méthyl- et diméthylamide de l'acide phénylacétique lui-même que dans celle des dérivés correspondants de l'acide paranitrophénylacétique.

La facile décomposition de l'acide dinitré avec production d'acide carbonique soulève la question si le second groupe nitro se trouve bien tout d'abord dans le groupe phényle ou dans le groupe acétique; dans le dernier cas l'acide serait quelque peu comparable au dérivé nitré de l'acide malonique et sa décomposition par l'eau de baryte serait plus compréhensible. Ce groupe nitro pourrait entrer dans le groupe phényle pendant la décomposition par la chaleur et fournir ainsi le dinitrotoluène. J'ai fait quelques essais pour trouver la réponse à cette question mais je n'y ai pas réussi.

III. Action de l'acide azotique réel sur les amides, méthyl- et diméthylamides des acides phényle- et paranitrophénylepropionique.

Les dérivés paranitrés avaient été obtenus comme les autres par l'action de l'acide azotique réel sur les amides etc. à basse température et à courte durée. J'ai procédé de la même façon qu'auparavant pour démontrer la formation du protoxyde d'azote, de l'azotate de méthyle, de la diméthylenitramine et de l'acide. Ce dernier cristallisé par l'eau se fond à 126° et correspond à l'acide dinitrophénylepropionique 1. 2. 4.[1]).

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant: 0.2026 gr. donnèrent 20.2 c. c. d'zote à 17° et 778 m. m. donc. 11.85 p. 100, la théorie exige 11.66 p. 100.

L'acide obtenu par moi étant soluble dans l'éther, tandis que Gabriel et Zimmerman indiquent qu'il est insoluble dans

---

[1]) Gabriel & Zimmerman Ber. d. D. ch. Ges. XII. p. 600.

Digitized by Google

ce liquide, j'ai préparé encore l'acide selon leurs indications et j'ai trouvé qu'il est fort bien soluble dans l'éther, soit absolu soit contenant de l'eau ou de l'alcool.

Tant dans la nitration de l'amide, méthyl- et diméthylamide de l'acide phénylpropionique lui même que dans celle des dérivés correspondants de l'acide paranitrophénylpropionique j'ai obtenu le même acide dinitré.

Leide. Mars 1898.

Laboratoire
de Chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

L'action de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique sur quelques phénylimides d'acides bibasiques,

par *MM.* S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP.

En étudiant quelques dérivés des acides fumarique et maléique, étude sur laquelle nous espérons revenir bientôt, nous trouvâmes que la maléinanile [1]), dissoute dans de l'alcool méthylique contenant du gaz chlorhydrique, se transforme à l'ébullition, en fixant une molécule de l'alcool, en de l'éther méthylique de l'acide maléinophénylamidoïque :

$$\begin{array}{l} CH = CO \\ \| \\ CH - CO \end{array} \!\!\Big\rangle Az\,C_6H_5 + CH_3.OH = \begin{array}{l} CH = CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH - COOCH_3 \end{array}$$

En examinant si d'autres imides d'acides bibasques donnent la même réaction, nous avons trouvé qu'elle est loin d'être générale. La succinanile, la monochlorosuccinanile, et probablement toutes les aniles des acides succiniques et maléiques substitués, se transforment, sous l'action de l'alcool méthylique chlorhydrique, en éthers amidoïques. Les autres imides et imides substituées dont nous disposions, la succinimide, la succinbenzylimide, la camphorimide, la phtalimide, la phtalanile, restent inaltérées dans ces conditions. L'imide et les imides substituées de l'acide carbonique cependant, l'acide isocyanique $CO.AzH$ et ses éthers $CO.AzR$, se combinent, comme on sait, avec les alcools en formant des uréthanes.

---

[1]) Anschuetz et Wirtz. Annales de Liebig, T. 239. p. 141.

Digitized by Google

Probablement les aniles qui peuvent être transformées de la manière décrite en éthers méthyliques amidoïques s'éthéré fieront de même avec d'autres alcools.

Les anhydrides des acides bibasiques se combinent en général avec les alcools, en donnant des éthers acides, p. ex. :

$$C_2H_4<^{CO}_{CO}>O + CH_3OH = C_2H_4<^{COOH}_{COOCH_3}$$

La formation des éthers phénylamidoïques, décrite dans cette note, a-t-elle de même lieu par simple addition de l'alcool aux aniles, p. ex. :

$$C_2H_4<^{CO}_{CO}>AzC_6H_5 + CH_3OH = C_2H_4<^{CO.AzHC_6H_5}_{COOCH_3}.$$

ou doit-on admettre l'existence de produits intermédiaires, provenant de l'action de l'acide chlorhydrique ? Nous espérons, que l'examen de quelques imides que nous préparons en ce moment nous permettra de jeter quelque lumière sur la marche de cette réaction.

Voici les détails de nos expériences.

Ether méthylique de l'acide maléinophénylamidoïque $\begin{matrix} CH.CO.AzHC_6H_5 \\ \| \\ CH.COOCH_3 \end{matrix}$

On prépare ce corps de la manière suivante. On dissout 4 grammes de maléinanile dans 28 grammes d'alcool méthylique absolu ; on ajoute à la solution 4 grammes d'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique sec et on la porte à l'ébullition ; après quelques instants on ajoute de nouveau 4 grammes d'acide chlorhydrique méthylalcoolique, et l'on chauffe de nouveau jusqu'à ce que le poids du liquide soit réduit à 24 grammes. On ajoute alors de l'eau et l'on épuisse à l'éther. Celui-ci laisse après la distillation un

Digitized by Google

résidu huileux, qu'on dissout dans du benzène. On filtre et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. On obtient une huile qui après quelque temps dépose des cristaux. Ceux-ci, égouttés sur de la porcelaine dégourdie, sont dissous de nouveau dans du benzène ; par évaporation spontanée de belles tablettes incolores se déposent, dont la composition correspond à la formule $C_{11} H_{11} Az O_3$.

0.2705 gr. donnèrent 0.6323 gr. CO_2 et 0.1320 gr. H_2O.
0.4011 gr. donnèrent 22¾ c. c. d'azote à 9° et sous une pression de 775 m.m.

	Calculé:	Trouvé:
C	64.4	63.8
H	5.4	5.4
Az	6.8	7.—

En tube capillaire l'éther fond de 77° à 79° ; entre 145° et 150° il commence à se décomposer. Une fois fondu il reste longtemps huileux ; il se fige cependant en ajoutant une particule de la matière solide.

L'éther maléinophénylamidoïque se dissout facilement à froid dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'acétone, l'éther éthylique, assez facilement dans le benzène, peu dans l'éther de pétrole. L'eau le dissout à chaud ; dans la solution aqueuse bouillante il se transforme en maléinanile qui, à son tour, est transformée en phénylasparaginanile [1])

$$C_6 H_5 Az H . \begin{array}{l} CH - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \Big\rangle Az\, C_6 H_5.$$

Une lessive de potasse de 10 p. 100 dissout l'éther à froid après peu de temps ; en acidulant la solution on obtient un acide dont le point de fusion correspond à celui de l'acide maléinophénylamidoïque. — En solution alcoolique diluée l'aniline transforme l'éther en phénylasparaginanile.

---

[1]) Piutti. Jahresbericht fuer Chemie 1884, p. 1293. — Anschuetz et Wirtz. Annales de Liebig, T. 239, p. 154.

Digitized by Google

La transformation en acide maléinophénylamidoïque et en maléinanile démontre, que l'éther est bien réellement un dérivé de l'acide maléique [1]).

Ether méthylique de l'acide succinphénylamidoïque $\begin{array}{l} CH_2 . CO . AzHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 . COOCH_3 \end{array}$

La succinanile, dissoute dans de l'alcool méthylique, contenant de l'acide chlorhydrique, est chauffée de la manière décrite pour la maléinanile, ou bien on laisse le liquide en repos pendant quelques jours. La solution est ensuite diluée avec de l'eau et épuisée à l'éther. Après l'évaporation de celui-ci on obtient un résidu que nous avons purifié en précipitant par de l'eau sa solution alcoolique. L'éther se déposa en aiguilles incolores, dont le point de fusion se trouve de 97° à 99°.

0.2379 gr. donnèrent 0.5526 gr. CO_2 et 0.1440 gr. H_2O.
0.3928 gr. donnèrent 22 c. c. d'azote à 10° et sous une pression de 777 m. m.

Calculé pour $C_{11}H_{13}AzO_3$:		Trouvé:
C	63.8	63.3
H	6.3	6·7
Az	6.8	6.9

Le même éther a été obtenu par M. van der Meulen [2]) en ajoutant de l'alcool méthylique au chlorhydrate de la succinphénylisoïmide, obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide succinphénylamidoïque.

---

[1]) L'isomère de cet éther, l'éther méthylique de l'acide fumarphénylamidoïque, se prépare facilement en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique à travers de l'alcool méthylique absolu tenant de l'acide fumarphénylamidoïque (Anschuetz, Annales de Liebig T. 259, p. 141) en suspension. L'acide se dissout. En ajoutant de l'eau au liquide l'ether amidoïque se précipite; on le purifie en le cristallisant dans de l'alcool dilué Il se présente en aiguilles incolores, dont le point de fusion se trouve à 132°.

[2]) Ce Recueil T. XV p. 341.

Digitized by Google

Ether méthylique de l'acide monochlorosuccinphénylamidoïque.

$$\begin{array}{l} CHCl.CO.AzHC_6H_5 \\ | \\ CH_2.COOCH_3 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH_2.CO.AzHC_6H_5 \\ | \\ CHCl.COOCH_3 \end{array}$$

On traite la monochlorosuccinanile [1]), de la manière décrite auparavant, avec de l'alcool méthylique, contenant du gaz chlorhydrique, on épuise à l'éther la liqueur, étendue d'eau, on distille celui-ci et on dissout le résidu à froid dans le benzène. Par l'évaporation spontanée on obtient une cristallisation qui, lavée avec un peu de benzène pour enlever l'huile adhérente, est de nouveau dissoute dans le même dissolvant. Celui-ci dépose par l'évaporation des cristaux incolores, se composant d'aiguilles et de tablettes. Leur point de fusion se trouve de 101° à 103°. Leur composition correspond à la formule donnée.

0.2124 gr. donnèrent 0.4262 gr. CO_2 et 0.1005 gr. H_2O.
0.3980 gr. donnèrent 19 c.c. d'azote à 6° et sous une pression de 767 m.m.
0.2125 gr. donnèrent 0.1238 gr. AgCl (méthode Carius).

	Calculé:	Trouvé:
C	54.7	54.7
H	5.—	5.3
Az	5.8	5.9
Cl	14.7	14.4

En terminant, nous remercions M. P. M. van Haarst du dévouement, avec lequel il nous a asisté dans ces recherches.

Delft/Amsterdam, Avril 1898.

---

[1]) La monochlorosuccinanile fut obtenue comme produit accessoire en traitant l'acide maléinophénylamidoïque avec de l'oxychlorure de phosphore. Elle ne semble pas encore avoir été décrite. l'anile se dépose de sa solution alcoolique en petites aiguilles incolores dont le point de fusion se trouve de 118° à 119°.

Digitized by Google

202

Sur les matières colorantes, à base de fer, des terrains de sédiment et sur l'origine probable des roches rouges,

PAR M. W. SPRING.

Nous avons fait, il y a déjà quelques années, M. M. Lucion et moi, des recherches sur la cause probable de la déshydratation, au sein de l'eau, de certaines espèces minérales abondamment répandues dans les terrains de sédiment [1]). Nous nous sommes demandé si la pression osmotique qui peut atteindre, comme on sait, une valeur considérable dans des solutions concentrées de sels, n'aurait pas facilité le départ de l'eau. Les travaux de Pfeffer, de van 't Hoff et d'autres savants avaient fait regarder une dissolution comme tendant à augmenter l'espace qu'elle trouve dans le dissolvant ; il devenait donc possible qu'une substance renfermant de l'eau d'hydratation, à l'état stationnaire tant que la tension de dissociation se trouvait équilibrée, perdit cette eau lorsque la contretension se trouvait diminuée dans une mesure suffisante.

Pour vérifier le fait en principe, nous avons opéré sur l'hydrate de cuivre et sur quelques sels basiques de ce métal parce que ces composés sont peu stables et, en outre, qu'ils manifestent, lorsqu'ils perdent de l'eau, des changements de couleur très faciles à constater. Le résultat de nos

---

[1]) Sur la déshydratation, au sein de l'eau, de l'hydrate de cuivre, etc.: Bull. de l'Acad. roy. de Belgique; 3e serie t. XXIV p. p. 21—56; 1892.

Digitized by Google

recherches nous a conduit à formuler cette proposition que la présence d'un sel dans l'eau produit, sur un corps hydraté, un effet comparable à celui d'une élévation de température. Nous avons dit alors qu'il pouvait être regardé comme possible que les sédiments colorés en rouge violet par l'oxyde ferrique, si répandus dans nos terrains primaires et même secondaires, se fussent déposés dans des estuaires ou dans des lacs salés, tandis que les terrains de couleur d'ocre fussent plutôt de formation d'eau douce. Cette conclusion soulevait des questions subsidiaires auxquelles il devait encore être répondu. L'objet de ce travail est de fournir le complément d'études annoncé depuis 1892.

Position du problème.

On peut ramener les couleurs des terrains colorés par des composés du fer aux quatre types suivants : le vert, le jaune d'ocre, le rouge vineux et le noir. On a attribué, tacitement, le vert à la présence de silicate ferreux (chlorite ou glauconie), le jaune d'ocre à des composés ferriques hydratés (limonites), le rouge-vineux à des composés ferriques anhydres (olygiste, hématite) et le noir à des composés ferroso-ferriques (aimant, ou silicates). Entre ces couleurs typiques on reconnaît toutes les nuances possibles provenant d'un mélange, en proportions diverses, des composés mentionnés. Il suffira donc de poursuivre l'origine des couleurs typiques pour comprendre les cas particuliers.

La question que l'on peut se poser est celle de savoir si ces quatre composés du fer peuvent avoir un même point de départ et, dans l'affirmative, à quelles circonstances on doit attribuer les changements de direction dans la composition chimique ?

La principale difficulté que présente la solution de cette question réside dans le fait que, très souvent, sinon toujours,

Digitized by Google

les trois premières couleurs se trouvent associées dans un même sédiment. Par exemple, on rencontre dans notre terrain dévonien, et dans d'autres terrains encore, des bancs entiers colorés en vert, suivis de bancs rouges alternant parfois avec des bancs jaune d'ocre. Nos psammites nous offrent de nombreux exemples de ces changements. Bien mieux, dans l'étage de Gedinne et dans celui de Burnot il n'est pas rare de voir cette association dans un même banc : on a alors les roches dites bigarrées ; le plus souvent c'est le vert et le rouge qui se trouvent juxtaposés.

On reconnaît immédiatement la difficulté que présente ce mélange de roches de couleurs variées à l'explication proposée : si la roche rouge est due véritablement à une déshydratation du composé ferrique sous l'influence d'une eau salée, pourquoi alterne-t-elle, dans une même formation géologique, avec des parties qui ont résisté à la déshydratation. On n'admettra certes pas qu'il y a eu des successions d'eaux douces et d'eaux salées à une même époque. C'est pour répondre à la question ainsi posée que je me permets de faire connaître le résultat de mes recherches actuelles. On le verra, elles montrent, en substance, que la couleur jaune brunâtre n'a pas pour origine exclusivement, comme on l'a cru, de l'hydrate ferrique, mais un composé mixte d'hydrate ferrique et d'un oxyde non chromogène ($Si\,O_2$, $Al_2\,O_3$, $Ca\,O$, $Mg\,O$ . . . .) du type de l'oxyde magnétique, devenant attirable à l'aimant seulement quand il a été chauffé, mais partageant avec l'aimant la propriété d'être plus stable que l'hydrate ferrique. En outre il conserve sa couleur quand il est déshydraté et ne passe au rouge brique que par la calcination. Il résiste, en somme, mieux à l'action de l'eau salée. Enfin, les roches vertes doivent leur couleur non pas à un silicate ferreux mais à un silicate ferroso-ferrique : elles sont donc un cas particulier des roches noires colorées par l'aimant.

Digitized by Google

Recherches antérieures.

La question de la coloration des roches par les composés du fer ne paraît pas avoir beaucoup occupé les chercheurs jusqu'à présent. On ne rencontre des travaux que sur l'origine des roches rouges. Il semble donc, comme je l'ai dit plus haut, que la couleur des autres roches ne soulevait aucun doute dans l'esprit des géologues et des chimistes. Le travail le plus complet sur la matière est dû à Israel Cook Russel [1]), il donne un aperçu des hypothèses qui ont été formulées déjà au sujet de l'origine de la couleur rouge. Il me sera permis de renvoyer à ce travail remarquable pour diminuer le volume de cette note, tout en mentionnant néanmoins les points suivants :

A. C. Ramsay attribuerait, d'après Russel, la couleur rouge des roches à l'oxyde de fer qui aurait probablement trouvé son chemin dans l'eau comme carbonate ferreux ; la cause de la déshydratation n'est pas donnée, d'autant qu'il est fait mention de dépôts jaunes dans les lacs salés de la région aride du Far West.

D'après Dawson, qui a étudié les conglomérats rouges de la Nouvelle Ecosse, l'oxyde ferrique proviendrait de l'oxydation, par la voie ignée, des pyrites de fer disséminées dans la roche à laquelle les grés rouges doivent leur origine. Cette hypothèse manque entièrement de base. Il en est de même de celle de Dana qui attribue la couleur rouge des grés du Newark à une influence ignée, car il y a des roches rouges qui certainement n'ont pas été calcinées.

Toutes les autres hypothèses font des roches rouges le résultat d'imprégnations ferriques, par la voie de l'eau, mais elles ne touchent pas à la question de la déshydratation du composé ferrique. Elles serviraient donc plutôt, dans l'ordre

---

[1]) Subaerial Decay of Rocks & Origin of the red color of certain Formations (Bulletin of the United States Geological Survey, N°. 52; 1889.)

Digitized by Google

des connaissances d'alors, à expliquer la formation des dépôts jaunes que celle des dépôts rouges.

Quant à Russel lui-même, il regarde l'oxyde ferrique des roches rouges comme provenant du délitement subaérien des roches cristallines primitives et non comme provenant d'une solution de composés du fer.

En résumé, si l'on se tient au point de vue chimique, on reconnaîtra que la question de la déshydratation de l'hydrate ferrique par une voie autre que la calcination, n'a guère été éclairée par les réflexions suggérées par l'étude des roches. L'a-t-elle été davantage par les travaux de laboratoire ? Voici ce que l'on trouve à ce propos.

De Senarmont [1]) a constaté qu'en chauffant une solution de chlorure ferrique avec du carbonate de calcium, ou de sodium, pendant 48 heures à 200° environ, il se formait de l'oxyde ferrique en poudre rouge. Le même produit se forme aussi quand on chauffe l'hydrate ferrique dans une solution saturée de chlorure de sodium ou de chlorure de calcium. Ce travail, qui m'avait échappé en 1892, prouve donc que l'hydrate de fer, comme l'hydrate de cuivre, commence à perdre son eau à une température bien inférieure au rouge.

A la même époque, Wittstein fit remarquer [2]) que de l'hydrate ferrique conservé sous l'eau pendant plusieurs années à la température ordinaire, perd son eau et devient cristallin. Il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir une élévation de la température pour déshydrater l'hydrate ferrique : ce corps expulse lentement son eau.

L'observation de Wittstein se trouve corroborée par plusieurs remarques de minéralogistes, notammant de Haidinger qui a montré un passage de la pyrosidérite brune à l'hématite rouge. L'hydrate ferrique est donc un corps instable qui passe, petit à petit, à l'état anhydre lorsqu'il est isolé,

---

[1]) Ann. de Chimie & de Physique, (3); t. 30, p. 145; 1850.

[2]) Vierteljahresschrift für Pharmacie t. 1; p. 275. 1852.

Digitized by Google

c'est à dire non au contact moléculaire d'autres oxydes. Nous trouverons la confirmation et l'explication du fait plus loin.

Il y a encore lieu de mentionner que la déshydratation de l'hydrate ferrique peut être activée par le travail de certains organismes. Les boues de globigérines soumises à l'action de l'eau chargée d'acide carbonique laissent un résidu d'oxyde ferrique. Fuchs et Neumayr[1]) voient dans ce fait l'origine de la „terra rossa", cette argile riche en oxyde ferrique qui remplit, dans certains régions, les fentes et les bancs des plateaux calcaires, par exemple, dans le Jura.

Enfin K. Ochsenius vient d'appeler l'attention sur l'action d'un micro-organisme, le septothrix ochracea, qui prospère dans les eaux chargées de carbonate ferreux et produit des boues d'oxyde ferrique rouge.

Recherches nouvelles.

1°. *Constitution des roches rouges et des roches vertes du terrain dévonien.*

Il importe de savoir d'abord comment les composés du fer se trouvent répartis dans les roches. A cette fin, j'ai examiné des fragments rouge-vineux et des fragments verts prélevés, sur place, dans un même banc de l'étage des schistes et grés violacés de Burnot, dans la localité de Tilff.

Si l'on place des fragments de gré ou de schiste rouge dans une solution d'acide chlorhydrique à un titre supérieur à 30 p. C. [3]), on remarque que tout l'oxyde ferrique a dis-

---

[1]) Verhandl. der K.K. geol. Reichsanstalt; Wien. 1875 p. 50 et p. 194.

[2]) Chem. Zeitung. Repertorium; p. 27; 1898.

[3]) L'acide à 20 p. 100 agit avec une vitesse environ 10 fois moindre: il faut 10 à 11 jours pour obtenir le même résultat.

Digitized by Google

paru après 24 heures et que la roche demeurée parfaitement compacte, est devenue vert-clair. Après lavage et dessiccation la roche ne présente guère moins de solidité qu'auparavant. La partie dissoute est formée de chlorure ferrique mêlé de très peu de chlorure ferreux et de chlorure d'aluminium. Evaporée à sec et reprise par l'eau elle ne donne presque pas de résidu de silice. Nous verrons l'importance de ce point plus loin.

On doit conclure de là que l'oxyde ferrique ne fait pas partie des grains siliceux de la roche mais qu'il existe à l'état d'enduit, ne jouant peut être aucun rôle essentiel comme ciment, sinon son départ eut ruiné la roche.

Comme vérification, j'ai fait macérer des fragments de roche dans une solution de potasse chauffée au bain-marie dans un vase en argent. Après quelques jours, la roche ne formait plus qu'une boue. La potasse avait dissous une proportion énorme de silice et d'alumine. Il est donc prouvé que le ciment de la roche est l'acide silicique, ou le silicate d'alumine, et non l'oxyde ferrique.

Les roches vertes ont donné un résultat semblable au regard de la désagrégation. L'acide chlorhydrique leur enlève un peu de composés de fer sans les déliter, tandis que la potasse les fait tomber en pâte.

Il est à remarquer que la potasse travaille plus énergiquement entre les feuillets schisteux ; elle les ouvre et les révèle dans les blocs où on ne les soupçonnait pas. C'est donc comme si les feuillets schisteux étaient collés l'un sur l'autre, dans la roche fruste, par une couche d'acide silicique.

L'analyse a donné les résultats que voici :

	Schiste rouge.	Schiste vert.
Partie insoluble dans H Cl	79.05	87.42
Oxydes de fer et d'alumine	15.24	7.32
Autres matières (diff.).	5.71	5.26
	100.00	100.—

Digitized by Google

La partie insoluble dans l'acide avait sensiblement la même composition pour la roche verte comme pour la roche rouge. On trouve, en effet.

	Roche rouge.	Roche verte.
Silice	64.10	65.00
Oxides de fer et d'alumine	29.85	30.10
Autres matières (diff.)	6.05	4.90
	100.00	100.00

Si l'on calcule de poids pour cent de la partie insoluble dans l'acide en déduisant du chiste rouge l'excès de l'oxyde de fer et d'alumine sur le schiste vert, soit : 15.24 — 7.32 = 7.92, on trouve 85.85 p. 100 contre les 87.42 p. 100 donnés par le schiste vert. Il en résulte donc que, même abstraction faite de la différence en fer et en alumine, la roche verte est un peu plus siliceuse que la roche rouge.

Une analyse plus complète, opérée par fusion avec les carbonates alcalins, a donné

	Schiste rouge.	Schiste vert.
Silice	59.54	65.73
Alumine	20.15	20.32
Oxyde ferrique [1])	9.21	2.98
Chaux	0.07	—
Carbone [2])	0.06	0.06
Eau [2])	5.44	5.04
Différence sur 100	5.53	5.87
	100 00	100.00

L'oxyde ferrique se présentant comme une incrustation ou un enduit des particules constituantes des roches

[1]) La proportion de Fe_2O_3 à FeO n'a pas été dosée: la différence sur 100 n'est donc pas précise.

[2]) L'eau et le carbone ont été dosés par combustion et retenus, respectivement, sur $CaCl_2$ et sur KOH.

Digitized by Google

rouges, il était intéressant de déterminer si une différence de porosité pouvait faire supposer un dépouillement des roches vertes au profit des autres, par exemple, à la suite d'infiltrations d'eaux acides. Le résultat a été négatif. Au surplus, le poids spécifique des deux roches est si différent que l'on en peut faire aucune déduction certaine. Ainsi, le schiste rouge a pour poids spéc. : 2.6891 et le vert. : 2.6770 à la même température. La pesanteur plus grande du schiste rouge correspond d'ailleurs à sa plus grande richesse en fer.

J'ai examiné de la même manière les roches rouges et vertes de l'étage de Gedinne et les psammites des bords de l'Ourthe.

Les résultats ont été les mêmes our l'action de l'acide chlorhydrique et de la potasse caustique. L'acide enlève tout l'oxyde ferrique aux roches rouges et très-peu de composés ferreux, de sorte que la massa restante est comme transformée en une roche verte. La potasse désagrège toutes les roches et laisse un sable riche en paillettes de micas, ou une argile plus ou moins plastique.

En résumé, ces roches sédimentaires sont, chacune, formées d'une argile ou d'un sable argileux dans lesquels des composés ferreux entrent en petite proportion mais en faisant corps avec la matière fondamentale. Les grains de cette matière sont cimentés par de l'acide silicique. Les roches rouges renferment, en outre, des particules d'oxyde ferrique caractérisées parce qu'elles sont chimiquement indépendantes du fonds de la roche ; elles lui sont adjointes comme si les sédiments en avaient été saupondrés pendant leur dépôt.

2°. *Constitution des roches et des terrains jaunes.*

J'ai examiné de la même manière, des schistes jaunes bruns prélevés également dans le terrain dévonien, des psammites compacts jaunes, de la limonite jaune provenant

Digitized by Google

de l'altération d'un nodule de sidérose de l'étage houiller et même de l'ocre telle que la fournissent les marchands de couleur.

L'acide chlorhydrique a dissous également le composé ferrique mais le résidu inattaqué était en plus faible proportion que dans les cas précédents. En outre il n'était pas vert ; l'ocre a même donné un sable tout à fait blanc après lavage. En évaporant le produit de l'attaque par l'acide on arrive à une gelée de silice. La poudre jaune provenant de l'altération du nodule de sidérose a fourni une solution dont le résidu d'évaporation renfermait 0.3310 gr. de silice tandis que la matière précipitée par l'ammoniaque ($Fe_2O + Al_2O_3$) pesait 0.4028 gr. Ces nombres nous renseignent à suffisance sur la constitution des composés jaunes. Ceux-ci contiennent le composé ferrique non comme un hydrate adjoint au reste de la matière, mais comme faisant partie intégrante de celle-ci ; c'est pourquoi on obtient de la silice gélatineuse d'une part et non de l'autre.

A titre de vérification, j'ai fondu, à la plus basse température possible, le schiste rouge avec un mélange de KOH et de NaOH. En reprenant la masse par de l'eau froide, il est resté une poudre jaune d'ocre. En opérant de même avec Fe_2O_3 pur, c'est à dire non au contact de silice et d'alumine, il ne n'est pas produit de changement de coloration. Ceci prouve, je crois, que l'apparition de la couleur jaune est dûe à l'entrée de l'oxyde ferrique en combinaison avec la silence, c'est à dire à la cessation de sa juxtaposition aux autres éléments de la roche.

3° *Essais de déshydratation, par voie humide, de composés hydratés du fer.*

J'ai répété les expériences de De Sénarmont (voir plus haut) et je les ai complétées en les étendant, à fin de comparaison, aux composés hydratés jaunes naturels ou tels

Digitized by Google

qu'on peut les produire dans les laboratoires. Ces derniers ont été obtenus en précipitant par l'ammoniaque ou par la potasse, un mélange d'une solution de chlorure ferrique et de chlorure d'aluminium, ou de magnésium, ou de zinc dans des proportions diverses. Les précipités sont naturellement plus jaunes quand ils renferment moins d'hydrate ferrique.

Chaque hydrate a été chauffé avec de l'eau pure et avec des solutions de chlorure de sodium, d'ammonium, de calcium à des titres divers, depuis 3 p. 100 jusqu'à saturation, dans des tubes scellés à la lampe. Les essais comparatifs ont eu lieu par groupes de huit tubes à la fois, le fourneau n'offrant pas place à un plus grand nombre. La durée de la chauffe a été de 24 h. pour chaque fournée, comptées depuis le moment de l'allumage jusqu'à celui de l'extinction du fourneau. La température, relevée par 3 thermomètres a oscillé de 170 à 180°.

Voici le résultat obtenu : l'hydrate ferrique pur est devenu grenu ; sa couleur brune a passé au rouge ; l'effet a été d'auant plus complet que la solution saline était plus concentrée. Avec celle de chlorure d'ammonium on observe même une contraction de l'hydrate rappelant celle que provoque la dessiccation du précipité gélatineux sous l'influence de la chaleur. Les autres composés hydratés ont conservé leur couleur primitive d'autant mieux que la proportion du composé ferrique était plus faible. La plupart n'auraient même pas fait soupçonner un commencement de déshydratation tant ils étaient peu altérés.

Le tableau suivant renseigne sur les matières essayées et sur la teneur en eau avant et après la chauffe. L'analyse a porté seulement sur les matières chauffées en solution saturée de chlorure de sodium.

Digitized by Google

Substances.	Titre en eau p. 100. avant la chauffe.	Titre en eau p. 100. après la chauffe.	Observations.
Hydrate ferrique précipité à froid [1])	31.08	1.09	est devenu rouge [2]).
Limonite	16.40	10.45	la couleur n'a pas varié.
Schiste brun-jaune	13.02	12.86	id.
Ocre jaune	7.60	7.40	id.
Gré jaune	6.35	5.40	id.
Silicate ferrique précipité .	26.20	6.80	est devenu rose.
Fe_2O_3, 5 Al_2O_3 aq.	33.20	20.32	un peu rose.
Fe_2O_3, 10 Al_2O_3 aq.	35.60	23.15	est resté jaune.
Fe_2O_3, Mg O aq.	25.42	10.74	jaune brun.
Fe_2O_3, 3 Mg O aq.	35.21	18.47	id.
Fe_2O_3, Zn O aq.	14.70	10.35	brun.
Fe_2O_3, 3 Zn O aq.	12.65	10.21	jaune rosé.

Ces résultats montrent que les hydrate dans lesquels l'oxyde de fer se trouve associé à d'autres oxydes, y compris SiO_2, perdent bien moins facilement leur eau. Il est utile de rappeler, à ce propos, que la combinaison de Fe_2O_3 avec d'autres oxydes a déjà été réalisée. Karl List [3]) a fait connaître une série de combinaisons de la formule générale $RO . Fe_2O_3$, obtenues par voie de précipitation, qui devenaient magnétiques après calcination. Notons qu'aucun des produits de déshydratation partielle que j'ai obtenus, n'était attirable par l'aimant.

4°. *Essais de déshydratation par compression.*

En comprimant de l'hydrate ferrique pur, à 31.08 p. 100 d'eau, même à 7000 atm., on ne constate pas la moindre

---

[1]) Voir, au sujet de cet hydrate, ma note „sur un oxyde de fer tétra hydraté".

[2]) L'hématite fibreuse, naturelle, renferme 1,48 p. 100 d'eau.

[3]) Berliner Berichte, T. 11, p 1512, 1878.

Digitized by Google

mise en liberté d'eau. C'est que le volume de l'hydrate est par lui-même plus faible que la somme des volumes de l'oxyde et de l'eau.

Ce résultat négatif fait place à un résultat positif si l'on comprime l'hydrate de fer après l'avoir mêlé intimement à une molécule de Mg O. Le mélange renfermait 24.84 p. 100 d'eau. Après une première compression durant 24 h. la matière qui représentait un aggloméré très-solide et humide à la surface, a été finement pulvérisé et comprimé de nouveau pendant le même temps. Elle n'a plus renfermé alors que 20.45 p. 100 d'eau, soit donc 17.47 p. 100 de moins que la quantité primitive :

$$\frac{(24.84 - 20.45)\ 100}{24.84} = 17.47.$$

Une autre partie fraîche, a été comprimée successivement cinq fois ; elle était devenue couleur de cuir mais non magnétique. Après calcination, elle n'a pas changé de couleur, mais elle est devenue fortement magnétique.

Cet essai prouve que la compression peut déterminer le remplacement d'une partie, au moins, de l'eau de l'hydrate ferrique, mais que la faculté magnétique de la combinaison n'est réveillée que par une élévation de la température. Il jette, je crois, quelque lumière sur la question de savoir pourquoi certaines argiles, par exemple celles dont sont formés les étrusque dits : *Buccheri*, sont magnétiques.

D'après G. Folgheraiter [1]) l'argile ne deviendrait magnétique que si elle est cuite au-dessus de 380°. Enfin, il nous dit que dans les terrains de sédiment soumis à de fortes pressions il a pu se former des combinaisons d'hydrate ferrique et de certains oxydes avec élimination d'une proportion déterminée d'eau, combinaisons qui ont la même teinte que si elles avaient été exposées à une haute température.

---

[1]) Naturw. Rundschau. T. 13, p. 138; 1898.

Digitized by Google

5°. *Autres essais.*

J'ai vérifié si l'oxydation de composés ferreux renfermant moins de trois molécules d'eau, pouvait fournir un oxyde anhydre.

A cet effet j'ai préparé, d'abord, du carbonate ferreux aussi blanc que possible et, après lavage à l'abri de l'air, je l'ai oxydé par une solution de peroxyde d'hydrogène. L'analyse des deux essais a donné :

Fe_2O_3	75.98	76.00
CO_2	11.90	10.52
H_2O	12.70	13.72
	100.58	100.24

Si l'on soustrait le poids de CO_2 et si l'on attribue toute l'eau à l'oxyde de fer, on obtient :

Fe_2O_3	85.68	84.28
H_2O	14.32	15.72
	100.00	100.00

résultat qui conduit sensiblement à la formule $2\,Fe_2O_3 . 3\,H_2O$ car celle-ci donne 14.44 p. 100 d'eau. On arrive donc à un hydrate correspondant y la limonite.

Comme il se pouvait que le carbonate précipité renfermat lui-même de l'eau, j'ai répété l'essai en me servant de sidérite cristallisée pure (d'Algérie). Je l'ai pulvérisée et blutée, puis mise au contact de la solution de peroxyde d'hydrogène. L'action est extrêmement lente, néanmoins, après 6 mois la poudre était devenue rouge ; elle renfermait encore du CO_2, mais seulement une quantité négligeable d'eau.

Enfin, de l'oxalate ferreux a été traité de même ; il a donné un hydrate de fer renfermant 12 p. 100 d'eau.

Digitized by Google

6°. *Silicate ferreux.*

Si l'on prépare par double décomposition du silicate ferreux en prenant toutes les précautions pour éviter une oxydation du produit, on n'obtient qu'une substance blanche. Celle-ci, mise au contact de l'air, devient bientôt bleuâtre, puis verte et finalement jaune. On doit en conclure que les chlorites et plus généralement les roches verdâtres, renferment une proportion plus ou moins grande de composés ferroso-ferriques et non pas seulement des composés ferreux.

7°. *Conclusions.*

Les faits précédents me paraissent entrainer certaines conséquences au regard de la manière dont se sont formés nos terrains de sédiment. Je me permets de les soumettre à l'appréciation des géologues.

L'hydrate ferrique pur, c'est-à-dire non associé à d'autres combinaisons minérales oxygénées, ne conserve son eau que s'il est à l'état compact, dans une atmosphère dont l'humidité équilibre sa tension de dissociation et à une température non élevée. A l'état meuble, sous l'eau, il cristallise et se déshydrate. Pluisieurs molécules $Fe_2(OH)_6$ se condensent sans doute et forment le complexe cristallin $(Fe_2O_3)_m$ dans lequel il n'y a plus plus place pour l'eau.

Dans le cas où l'hydrate ferrique se trouve associé à d'autres oxydes, le produit de la polymérisation n'est plus homogène, il est formé de groupements différents. Si les oxydes étrangers sont incolores, le produit est de couleur brune jaunâtre. La calcination, en expulsant l'eau d'hydratation qui entrave encore la condensation chimique, favorise et achève la polymérisation. Alors, si l'on a affaire à des groupements vraiment hétérogènes, la masse est de couleur jaune cuir (oxydes magnétiques de List) ; dans le cas con-

Digitized by Google

traire, elle est plus ou moins rouge brique, selon la proportion des groupements homogènes $(Fe_2O_3)_n$. Lorsque les oxydes étrangers appartiennent au groupe des éléments chromogènes, le produit de leur combinaison sera de couleur plus foncée ; c'est ainsi que l'oxyde ferroso-ferrique est noir ou brun noir quand il est hydraté et en poudre.

Eusuite de ces faits, les terrains de sédiment rouges représenteraient la superposition de deux dépôts, indépendants au point de vue chimique, mais ayant eu lieu simultanément de la manière suivante. Le premier, de beaucoup le plus abondant, formé de sable et d'argile exempts de fer, serait tombé lentement au travers des eaux des lacs ou des estuaires peu profonds où la sédimentation avait lieu. La pesanteur seule était la cause de ce dépôt qui devait fournir la matière de fonds du terrain en préparation. Mais en même temps, les matières humiques dissoutes ou mêlées aux eaux, opéraient sur les composés du fer, aussi en solution dans l'eau, à la faveur, sans doute, d'une proportion d'acide carbonique plus forte que de nos jours [1]). Comme je l'ai montré dans un travail récent [2]), les matières humiques réduisent les composés ferriques tandis qu'elles sont oxydées elles-mêmes. Elles se précipitent alors à l'état de combinaisons ferreuses. Les composés ferreux demeurés en solution s'oxydent ensuite au contact de l'oxygène et réagissent de nouveau avec les matières non encore précipitées.

Il se produit donc, de la sorte, un dépôt d'humates de fer par dessus les grains de sédiment sableux et argileux.

Mais les eaux ne contiennent pas seulement du carbonate ferreux dissous ; d'autres carbonates s'y trouvent nécessaire-

---

[1]) D'après J. Ville (Comptes Rendus, T. 93, p. 443) un litre d'eau saturée de CO_2 sous la pression atmosphérique normale, contiendrait 1.390 gr. de carbonate ferreux à 15°.

[2]) Sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux et leur élimination sous l'influence de la lumière solaire. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3), T. 34, p. 578; 1879.

Digitized by Google

ment aussi. De tous ceux-ci, le carbonate manganeux seul peut fournir un précipité accompagnant le fer, car, seul, il peut être oxydé. Il abandonne alors son acide carbonique pour donner lieu, finalement, à de l'hydrate de manganèse pulvérulent comme on le connaît aujourd'hui à l'état de dépôt de plusieurs sources.

Mais si cette exydation des matières humiques a pour effet la précipitation de composés du fer et du manganèse, elle a aussi pour résultat le dégagement d'acide carbonique, dans les eaux, acide provenant d'une part des carbonates, d'autre part des matières organiques. Le supplément d'acide carbonique doit favoriser le maintien à l'état dissous, des carbonates de calcium et de magnésium ; en un mot, il rend les sédiments extrêmement pauvres en composés calciques et magnésiques. Cette conclusion est bien conforme à l'observation : les schistes rouges de Tilff ne renferment que 0.07 p. c. de Ca O. Il est entendu, toutefois, que des infiltrations ultérieures pourront enrichir les terrains en composés calciques.

Les dépôts d'humate de fer et de manganèse qui se trouvent sur les grains de sédiment continuent, naturellement, à rester soumis aux actions chimiques de l'oxygène dissous dans l'eau, aussi qu'à celle de l'acide silicique. L'oxygène, par suite du pouvoir oxydant indéfini des composés ferriques, brûle les matières humiques jusqu'au dernier degré, c'est à dire jusqu'à l'état d'acide carbonique et d'eau. La formation de sidérite mêlé de spath manganeux comme matières de transition paraît donc nécessaire. Mais l'acide silicique de l'eau réagira avec le carbonate qu'il trouvera sur son chemin et formera du silicate ferreux qui contribuera avec l'acide encore libre au cimentage des grains de sédiment. La couche siliceuse durcie rompt le contact du sel ferreux avec l'air et le protège contre une oxydation complète. Les roches seront donc imprégnées de composés ferreux, ou mieux ferroso-ferriques, trahissant leur présence par leur couleur bleuâtre ou verte. Si les mouvements du

Digitized by Google

terrain produisent des surfaces de glissement ou ce laminage, ce silicate ferreux qui fait corps avec la roche apparaîtra comme vitrifié par suite de la soudure plus complète provoquée par la pression. Les grains d'oxyde rouge, au contraire, seront refoulés les plus souvent. Les surfaces de glissement seront donc vertes le plus fréquemment. Cette déduction est aussi conforme à l'observation.

Remarquons encore que la proportion d'humate de fer déposé varie avec plusieurs facteurs. Elle dépend non seulement de l'abondance plus ou moins grande des combinaisons du fer dans les eaux, mais aussi de l'intensité de l'éclairage : elle est donc sujette à des fluctuations variées. Si elle l'emporte de beaucoup sur la proportion d'acide silicique qui s'infiltre dans les sédiments, il restera, après l'achèvement du travail d'oxydation, un excédant d'hydrate ferrique qui passera à l'état d'oxyde rouge parce qu'il se trouvera non combiné à d'autres oxydes. Des bancs entiers de terrain prendront donc la couleur de l'oxyde compact : la couleur rouge lie de vin. Il est bien entendu que toutes les causes de déshydratation, par exemple l'action de la pression osmotique des solutions salines, auront coopéré à la formation d'oxyde.

Si au lieu d'une affluence de composés de fer, il y a disette, l'acide silicique pourra suffire à retenir à l'état de silicate ferreux ce qui se présentera. On conçoit donc que des bancs entiers pourront être verts et qu'ils pourront alterner avec des bancs rouges. On concevra également que les bancs verts seront plus fréquents lorsque la proportion de $Si\,O_2$ qu'ils renferment sera plus grande. Cette remarque est en harmonie avec le résultat des analyses.

Enfin, les inégalités d'infiltration des eaux siliceuses dans un même banc, provoquées par des facilités de passage à travers un dépôt qui ne saurait être absolument homogène, expliquent les bigarrures de certaines roches. Là aussi, les parties rouges correspondront aux zones les moins siliceuses et les parties vertes aux plus siliceuses.

Digitized by Google

Passons enfin aux roches jaunes ou limoneuses. Leur procédé de formation paraît tout différent.

D'après ce qui a été dit plus haut, l'enlèvement du composé ferrique de ces roches par l'acide chlorhydrique ne laisse pas, comme résidu, une masse verdâtre : le minéral se désagrège dans l'acide et donne de la silice gélatineuse avec un reste sableux, généralement blanc. Il n'y a donc pas de superposition de composés ferriques et de composés ferreux. Le dépôt du sédiment doit donc avoir eu lieu en un seul acte et sans phénomène de réduction. Alors il faut, de toute nécessité, que la combinaison, ou l'association, des composés ferriques avec la silice, l'alumine et peut-être avec d'autres oxydes tels que la magnésie et la chaux, se soit trouvé réalisée avant le dépôt. En d'autres termes ce seraient des alluvions jaunes, comme nos alluvions modernes, qui auraient gagné le fond des eaux. Une fois déposées, ces matières limoneuses ont conservé leur couleur jaune par suite de la stabilité plus grande de leurs composés ferriques, comme le prouvent les expériences relatées plus haut.

En somme, les sédiments jaunes proviendraient d'eaux troubles donnant plus rapidement un dépôt ; les sédiments rouges et verts proviendraient d'eaux plus limpides dans lesquelles un classement des matières aurait pu se produire. Des sédiments verts et rouges pourront donc alterner avec des sédiments jaunes si le régime des eaux des affluents des lacs et des estuaires change la nature des matières suspendues ainsi que la composition et la limpidité du liquide.

Mais si les sédiments jaunes ne se couvertissent pas en sédiments rouges dans la nature, le contraire peut avoir lieu parce que la combinaison de l'oxyde ferrique avec d'autres oxydes, et surtout avec l'acide silicique, est un acte chimique suivant la pente des affinités. Des infiltrations d'eaux acides pourront produire un résultat sensible à la longue et le broyage de la roche rouge sous pression agira de son côté aussi pour favoriser la formation de combinaisons siliceuses hydratées jaunes.

Digitized by Google

Un mot encore. On a attribué la formation des bancs verts, intercalés entre les bancs rouges, à la dissolution ou au lavage de l'oxyde de fer, sur place, par l'action d'eaux acidules. Cette explication se heurte à une difficulté. On ne conçoit pas comment ces eaux acidules ont pénétré dans les roches à travers des parties rouges demeurées intactes, pour travailler sur des régions, ou même des bandes ou des nodules, qu'elles auraient privé de leur fer. En outre ces eaux chargées de composés de fer auraient dû former des dépôts jaunes ou bruns dans le voisinage des bancs verts parce que l'oxyde de fer combiné à la silice se dépose en masses ocreuses et non rouges. On pourra donc se rendre compte seulement de la formation de dépôts de limonites par ce procédé, aux dépens de glauconie dans les terrains récents, mais non de la formation des roches rouges.

Liège. Avril 1898.

Institut de Chimie générale.

Digitized by Google

Note sur un oxyde de fer tétrahydraté,

PAR *M.* W. SPRING.

J'ai été amené à l'occasion du travail précédent, à étudier les conditions de formation des divers hydrates de fer ; j'en ai obtenu un que je me permets de faire connaître, parce que je ne l'ai pas trouvé décrit.

Si l'on précipite à froid une solution étendue de chlorure ferrique ou de sulfate ferrique par de l'ammoniaque et si l'on soumet à la dessiccation spontanée, à la température ordinaire le volumineux précipité formé, après l'avoir lavé à fond, on obtient un corps vitreux, noir en masse, rouge par transparence sur les bords qui se brise en cassons conchoïdes. La matière ne perdant plus de poids après 72 jours (il y en avait 43 gr.), a été analysée. Elle a donné :

Fe_2O_3 . .	69.12
H_2O . . .	30.88
	100.00

Cinq mois après j'ai trouvé :

Fe_2O_3 . .	68.92
H_2O . . .	31.08
	100.00

Ces analyses concordent avec la formule : $Fe_2O_3 . 4 H_2O$ qui conduit à :

Fe_2O_3 . .	68.98
H_2O . . .	31.02
	100.00

Digitized by Google

Abandonné sous l'exsiccateur, cet hydrate perd de l'eau ; après 8 jours il n'en contenait plus que 16.70 p. 100. Sa densité, à 15°, est 2.436 ; d'où le volume moléculaire 95.19. Comme le volume moléculaire de $F_2 O_3 + 4 H_2 O$ est 102.77, la compression ne peut décomposer l'hydrate ; l'expérience confirme le fait.

Il résulte de ces lignes que les observations de Hampe (Dammer, T. III, p. 304) après lesquelles l'hydrate ferrique obtenu à la température ordinaire n'aurait pas une composition définie, ne se sont pas trouvé confirmées.

Digitized by Google

Action ces lessives caustiques diluées et concentrées sur l'acide tartrique droit,

PAR *M.* J. BOESEKEN.

Les recherches de M. Holleman concernant l'action des alcalis sur l'acide tartrique [1]), ont démontré que par un excès de soude caustique très concentrée cet acide est transformé en acides racémique en antitartrique. Il était désirable de connaître l'action de lessives moins concentrées, afin de pouvoir constater, si encore dans cette action l'acide antitartrique prend naissance avant l'acide racémique, comme cela avait été constaté par ce savant pour l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur l'acide tartrique. Les expériences décrites ci-dessous ont montré, qu'on obtient en effet avec des lessives moins concentrées en premier lieu l'acide antitartrique, ce qui démontre une fois de plus l'action analogue des ions hydroxyle et hydrogène en cas de transformations.

En outre il restait encore à résoudre par l'expérience la question suivante : l'acide racémique se forme-t-il directement de l'acide tartrique ou en passant par l'acide antitartrique. Il me semble que l'acide racémique peut prendre naissance aussi bien directement qu'indirectement, et cela pour les raisons suivantes [2]) :

---

[1]) Ce Recueil T. XVII, p. 79.

[2]) M. HOLLEMAN (Ce Rec. T. XVII, p. 85) avait abouti an même résultat par des considérations théoriques.

Digitized by Google

1. Par l'action des ions hydroxyle l'acide antitartrique se forme en premier lieu, mais dans les mêmes circonstances l'acide racémique se convertit aussi dans cet acide (voir ci-dessous).

2. Quand l'acide racémique commence à se former, on peut constater une diminution de l'acide antitartrique, ce qui est donc une indication que celui-ci est certainement attaqué ; mais on voit aussi que la diminution de cet acide est sensiblement subordonnée à l'augmentation de l'acide racémique (surtout en employant des lessives concentrées) ; ce surplus d'acide racémique doit donc être formé directement de l'acide tartrique. Pour élucider ce dernier point j'ai mesuré dans les différentes phases de la réaction le pouvoir rotatoire, ce qui montra que celui-ci s'abaisse encore régulièrement, quand les quantités de l'acide antitartrique diminuent.

Voici les détails expérimentaux.

J'ai fait bouillir dans un appareil en cuivre une gramme molécule du sel de sodium de l'acide tartrique droit dans le litre avec des quantités différentes de soude caustique, savoir respectivement avec un excès d'un dixième, d'une, de deux et de trois gramme-molécules.

De temps en temps j'ai prélevé 50 c. c. du liquide, qui furent neutralisés avec de l'acide chlorhydrique et

A. décolorés avec du charbon animal pour l'examen optique.

B. Quelques gouttes furent séparées pour l'examen microchimique [1]).

Je donne ici de nouveau les reproductions des trois sels de calcium.

---

[1]) Voir HOLLEMAN T. XVII de ce Rec. p. 69—73.

Digitized by Google

Antitartrate de chaux.

Tartrate droit de chaux.

Racémate de chaux.

Digitized by Google

C. Le reste des portions réuni avec la partie A fut précipité à chaud avec du chlorure de calcium et les sels de calcium insolubles furent analysés selon la méthode décrite par M. Holleman [1]).

La neutralisation et la décoloration étaient nécessaires, parce que déjà après quelques heures la lessive se colorait de telle sorte, qu'un examen précis des lignes d'interférence dans le polaristrobomètre de Wild était impossible.

Il fallait donc voir si la présence d'une, de deux, etc. gramme-molécules de sel marin par litre et le traitement avec du charbon animal avaient une influence sensible sur le pouvoir rotatoire du tartrate de soude.

Le tableau suivant montre que l'influence est très minime :

Solution d'une gramme-molécule de $Na_2 C_4 O_6 H_4$ — p. L dans un tube de 10 cm.	+ un gramme-mol. de Na Cl.	+ deux gr.-mol. de Na Cl.	+ trois gr.-mol. de Na Cl.	+ quatre gr.-mol. de Na Cl.
5° 22′	5° 14′	5° 20′	5° 16′	5° 14′

On obtient des chiffres analogues si l'on ajoute des quantités différentes d'antitartrate et de racémate de sodium, savoir de 5° 15′ à 5° 25′. Je résume les expériences dans les tableaux suivants.

---

[1]) Voir Ce Recueil T. XVII p. 73—75 et 79—80.

Digitized by Google

Première Série.

Une gramme-molécule de $Na_2C_4O_6H_4$ par litre. Durée de la chauffe en heures.	Pouvoir rotatoire. Tube de dix cm. Température 20°. Moyenne de dix observations.	Examen microchimique.	Observations.
0	5° 22′	—	
6	5° 24′	—	La liqueur se colore de plus en plus, avec formation d'acide carbonique.
12	5° 14′	—	
24	5° 17′	—	
48	5° 14′	—	
72	5° 0′	ac. antitartrique	Point d'acide racém.
96	5° 40′	» »	

Deuxième Série.

Une gramme-molécule de $Na_2O_4H_4O_6$ avec 4 gr. (1/10 gr. mol.) de soude caustique par litre. Durée de la chauffe en heures.	Pouvoir rotatoire. Tube de dix cm. Température 20°.	Examen microchimique.	Observations.
0	5° 22′		Les 50 c.c. neutralisés et décolorés pour l'examen rotatoire, sont dilués à 100 c. c.; pour être certain, que tout reste en dissolution. Les chiffres de la deuxième colonne sont donc le double de seux qui ont été observés.
6	5° 11′		
12	5° 23′		
18	5° 17′		
24	5° 9′		Dès le commencement coloration et après 24 heures une formation considérable d'acide carbonique.
36	5° 2′		
48	4° 52′	Traces d'acide antitartrique.	
96	4° 29′		Point d'acide racémique.

Digitized by Google

Troisième Série.

Une gr.-molécule de $Na_2C_4H_4O_6$ et 40 gr. (1 gr-mol) de soude caustique par litre.	Pouvoir rotatoire Tube de 10 cm. Température 20°.	Examen micro-chimique.	Il s'est formé en pour 100.		Observations.
			ac. rac.	ac. anti.	
0	5° 22′				
4	5° 20′				
6	5° 22′				
12	4° 36′	acide anti-tart.			
18	4° 6′			11	Les chiffres pour les acides antitartrique et racémique ne sont qu'approximatifs (v. Holleman R. XVII, p. 81—82).
24	3° 50′	acide racémique.		8.9	
48	3° 30′			11.0	
72	3° 11′				
96	3° 0′		7.5	15.0	

Quatrième Série.

Une gramme-molécule de $Na_2C_4H_4O_6$ et 80 gr. (deux mol.) de soude caustique par litre. Durée de la chauffe en heures.	V. Ci-Dessus.	V. Ci-dessus.	V. Ci-dessus.		Observations.
			ac. racém.	ac. antit.	
0	5° 22′				Voyez Troisième série.
4	5° 0′	acide anti-tart.			
8	3° 32′			13.5	
12	2° 58′			25.0	
16	2° 28′	acide racémique.		28.8	Formation d'acide carbonique.
20	1° 56′		<1	29.6	
24	1° 38′		13.0	22.0	
28	1° 18′		24.9	24.4	
32	1° 8′		29.0	21.3	

Digitized by Google

Cinquième Série.

Une gramme-molécule de $Na_2 C_4 H_4 O_6$ et 120 gr. (trois moléc.) de soude caustique par litre	Pouvoir rotatoire Tube de 10 cm. Température 20°.	Examen micro-chimique	Il s'est formé en pour 100.		Observations.
			ac. racém.	ac. antit.	
0	5° 14				
1	4° 50	acide antitart.			Voyez troisième série.
3	4° 38				L'acide racémique cristallisait difficilement.
5	3° 10	?		13.3	
7	2° 6	acide racémique.		30.0	
9	1° 16		9.1	26.7	
11	0° 52				
13	0° 20		33.7	25.3	
16	0° 16		38.0	21.3	

Enfin j'ai fait bouillir dans le même appareil une gramme-molécule de racémate de soude avec 40 gr. (une gr.-mol.) Na O H par litre, et constaté qu'après vingt-quatre heures la formation d'acide antitartrique est très évidente.

Quant aux acides racémique et antitartrique, la transformation par les lessives caustiques est donc réciproque, et l'action des ions hydroxyle est absolument la même que celle des ions hydrogène, seulement beaucoup plus rapide (les lessives étaient généralement plus concentrées que les acides.)

Groningue.

Laboratoire chimique de l'Université.

Digitized by Google

EXTRAITS.

Sur quelques dérivés fluobromés en C_2;

PAR *M.* FRÉD. SWARTS. [1])

(*Première communication*).

M. Swarts [2]) constatait il y a quelques années, qu'un mélange équimoléculaire de trifluorure d'antimoine et de brome réagit sur le tétrachlorure de carbone pour former le trichlorofluorure CCl_3Fl. Ayant depuis soumis à l'action fluorante de son réactif divers dérivés chlorés et bromés du carbone, il est arrivé à cette conclusion que le fluor ne se substitue au chlore ou au brome que dans les groupes carbonés renfermant au moins deux atomes de ces halogènes fixés au même atome de carbone [3]). On pourrait aussi déduire des faits observés par M. Swarts que, quelque soit le nombre des atomes d'halogène fixés à un atome de carbone, il n'y en a qu'un seul substituable par du fluor. Toutefois l'auteur n'ayant jusqu'à présent examiné à ce point de vue que des combinaisons ne renfermant qu'un seul atome de car-

[1]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 3e Série, T. XXXIII, p.p. 489 - 474. (V— 1897).

[2]) Ibid., 3e Série, T. XXIV, p. 310 (1892).

[3]) Ibid., 3e Série, T. XXIV, p. 475; XXVI, p. 104; XXIX, p. 898. — Acad. Roy. de Belgique, Mémoires in 8°, T. 51.

Digitized by Google

bone halogéné il convient de n'accorder à cette remarque aucune portée générale avant que le mécanisme des substitutions fluorées dans des systèmes moléculaires plus compliqués ne soit suffisamment connu. Dans la présente communication, M. Swarts aborde précisément cette étude, et nous expose les résultats qu'il a obtenus en faisant agir $Sb\,Fl_3\,Br_2$ sur l'éthane tétrabromé symétrique $C\,H\,Br_2 . C\,H\,Br_2$.

Partie expérimentale.

On se procure aisément de grandes quantités d'éthane tétrabromé symétrique en recevant dans du brome maintenu à 0° de l'acétylène brut, provenant de l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur le carbure de calcium ; le produit, lavé à la manière ordinaire, est rectifié sous pression réduite ; en employant une colonne Lebel à six plateaux, on obtient dès la seconde rectification un corps pur bouillant constant à 134° sous une pression de 30 mm.

Le trifluorure d'antimoine est sans action sur l'éthane tétrabromé ; additionné de brome, il l'attaque lentement. Le verre se corrodant à la longue, il convient d'opérer dans un appareil en platine [1]).

I. — Dans le but de ne substituer qu'un seul atome de brome, l'auteur n'a d'abord fait agir qu'une molécule de $Sb\,Fl_3 . Br_2$ sur 3 molécules de $C_2\,H_2\,Br_4$. Après 12 heures de chauffe à 130°, la réaction était terminée ; la masse fut successivement lavée avec des dissolutions d'acide chlorhydrique, d'acide tartrique, de bisulfite de sodium, puis à l'eau pure et soumise, après dessiccation, à la distillation fractionnée au début sous pression ordinaire, ensuite dans le vide

---

[1]) L'auteur a donné, dans le tome 51 des Mémoires in 8° de l'Acad. Roy. de Belgique, la description de l'appareil entièrement en platine qu'il emploie dans ses recherches.

Digitized by Google

pour la portion bouillant au-dessus de 170°. On finit par isoler trois corps : du dibromdifluoréthane, distillant de 106° à 109° ; tribromfluoréthane, de 172 à 173 ; enfin, passant entre 130° et 135° sous 30 mm., du tétrabrométhane inattaqué. De 570 gr. de $C_2 H_2 Br_4$, l'auteur a obtenu 115 gr. de $C_2 H_2 Br_2 Fl_2$, 85 gr. de $C_2 H_2 Br._3 Fl$ et 225 gr. de $C_2 H_2 Br_4$ inaltéré. Il ressort de ces nombres, que le tribrom fluoréthane se laisserait plus aisément fluorer que l'éthane tétrabromé, c'est à dire que dans ce cas la présence d'un atome de fluor dans la molécule, bien loin de l'empêcher, faciliterait la substitution d'un second atome de brome.

II. — En employant $Sb Fl_3 . Br_2$ dans la proportion de deux molécules pour une de $C_2 H_2 Br_4$, M. Swarts a obtenu, après 18 heures de chauffe, presque exclusivement du dibromdifluoréthane (84 p. 100 de la quantité théoriquement possible). Les autres produits de la réaction étaient un peu de $C_2 H_2 Br_3 Fl$ et des traces de tétrabromfluoréthane provenant vraisemblablement d'une bromation lente du tribromofluorure ou d'une formation préalable d'éthane pentabromé.

III. — $Sb Fl_3 . Br_2$ ne réagit plus sur le dibromdifluoréthane : dans le système $C H Br_2 . C H Br_2$, il y a donc au maximum deux atomes de brome substituables par du fluor.

Le tribromfluoréthane, $C H Br_2 — C H Br Fl$, est un liquide incolore ; son odeur rappelle celle du tétrabromure ; il bout à 178°. 2 (H = 760 mm.) ; à 18°, son poids spécifique est 2.67369 et son indice de réfraction 1.56383.

Le dibromdifluoréthane, $C H Br Fl — C H Br Fl$ ou $C H Br_2 — C H Fl_2$, est également liquide, à odeur de chloroforme ; sa saveur est à la fois sucrée et brûlante. Point d'éb. 107° 5 (H = 760 mm) ; $d_{20} = 2.31204$; $n_{20°} = 1.46223$.

Ces deux bromofluorures ne se congèlent pas encore à — 85° ; ils sont incombustibles et n'attaquent le verre qu'au rouge ; ils jaunissent à la lumière et attirent l'humidité.

Action des alcalis. — Quand on verse une dissolution alcoolique de potasse caustique (1 mol.) sur du tribrom-

Digitized by Google

fluoréthane (1 mol.) bien refroidi, il se produit immédiatement une réaction très vive que l'on achève, quand elle s'est apaisée, en chauffant pendant une heure à 80° ; on obtient un précipité exclusivement formé de K Br et une liqueur alcoolique qui, additionnée d'eau, précipite une huile dense, le dibromfluoréthylène

$$C_2 H_2 Br_3 Fl - H Br = C_2 H Br_2 Fl.$$

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque agit de même, mais plus lentement.

On arrive identiquement au même éthylène dibromofluoré en traitant le dibromdifluoréthane par la potasse caustique ou mieux par l'alcoolate de sodium ; il y a donc ici soustraction d'acide fluorhydrique

$$C_2 H_4 Br_2 Fl_2 - H Fl = C_2 H Br_2 Fl.$$

Cette réaction s'accomplit assez péniblement et ce n'est qu'après 16 heures de chauffe à 80° qu'on peut la considérer comme achevée. Le résidu salin renferme, à côté du fluorure, un peu de bromure alcalin : celui-ci ne proviendrait pas d'un enlèvement de H Br à $C_2 H_2 Br_2 Fl_2$, mais plutôt de la substitution d'un groupe éthoxyle $O . C_2 H_5$ à un atome de brome. M. Swarts n'a pû constater, en effet, la formation d'un bromodifluoréthylène, mais a isolé, en trop faible quantité pour en poursuivre la purification, une huile distillant de 150° à 160°, dont la composition et la grandeur moléculaire se rapprochent de celles d'un éther bromofluoré ($C_2 H_2 Br Fl_2$). $O. C_2 H_5$.

Le dibromfluoréthylène $C H Br = C Br Fl$ ou $C Br_2 = C H Fl$, est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 90°. 3 (H = 748 mm) ; $d_{17.5°} = 2.29082$; $n_{71°} = 1.49529$. Il absorbe de l'oxygène pour devenir $C H Br_2 . C O Fl$. Il retient facilement l'eau et surtout l'alcool avec lequel il forme une combinaison moléculaire bouillant à 74°5, dont la vapeur a une densité répondant sensible-

Digitized by Google

ment à celle d'un mélange équimoléculaire d'alcool et de $C_2 H Br_2 Fl$.

Action de la poudre de zinc — la poudre de zinc agit sur le tribromfluoréthane et sur le dibromdifluoréthane pour donner naissance au même bromfluoréthylène $C H Br = C H Fl$; il y a donc enlèvement de deux atomes de brome dans le premier cas et d'un atome de brome et d'un de fluor dans le second.

La réaction est vive, surtout avec le tribromofluorure, et l'éthylène bromofluoré est très volatil ; aussi faut-il avoir soin de diluer dans l'alcool les bromofluorures, de refroidir à 0° et de n'ajouter la poudre de zinc que par fort petites portions en agitant énergiquement après chaque addition. La réaction terminée, on distille et on précipite par l'eau le bromfluoréthylène.

C'est un liquide incolore d'odeur agréable. Il bout sous pression normal à 36.°5 ; à 16.°5, son poids spécifique est 1.6939 et son indice de réfraction 1.41765. Il n'attaque pas le verre, est inaltérable à l'air et à la lumière et se combine aisément au brome pour régénérer du tribromfluoréthane.

Dérivés tétra- et pentabromofluorés. — Le dibromfluoréthylène fixe énergiquement deux atomes de brome ; on mélange lentement à basse température les deux réactifs dissous dans $C Cl_4$ et on rectifie le produit sous pression réduite.

Le tétrabromfluoréthane, $C_2 Br_4 H Fl$, est un liquide incolore à odeur camphrée, jaunissant à la lumière. Il bout à 103°.5 sous 23 mm. et à 106° sous 30 mm. A la pression ordinaire, il distille à 204° partiellement dissocié en H Br et éthylène tribromofluoré, qui se recombinent dans le condenseur. $D_{16°} = 2.93866$; $n_{16°} = 1.59707$.

Soumis à l'action de la potasse dissoute dans l'alcool, il perd H Br pour donner du tribromfluoréthylène, $C Br_2 = C Br Fl$, liquide incolore, à odeur camphrée $d_{15°} = 2.6699$; $d_{20°} = = 2.6659$; $n_{20°} = 1.54821$; point d'éb. 147°.2. Il fixe lentement de l'oxygène pour passer probablement à l'état de $C Br_2 . C O Fl$.

Digitized by Google

Dissous dans le tétrachlorure de carbone ou dans le chloroforme, il s'additionne deux atomes de brome : on obtient ainsi du pentabromfluoréthane, cristallisant en paillettes ou en prismes blancs, nacrés, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther, le chloroforme et le benzène. Il commence à sublimer vers 120° et fond à 176 en se décomposant.

Le tétrabromfluoréthane, traité par $Sb\,Fl_3 . Br_2$, fournit un liquide bouillant à 146°. L'acide nitrique fumant attaque vivement les éthylènes bromofluorés ; l'auteur poursuivra l'étude de ces réactions.

Constitution des dérivés bromofluorés obtenus.

La constitution du tribromfluoréthane ainsi que celle du bromfluoréthylène qui en dérive par soustraction de deux atomes de brome ne sont pas douteuses : ces corps doivent répondre aux formules de structure $C\,H\,Br_2 . C\,H\,Br\,Fl$ et $C\,H\,Br = C\,H\,Fl$.

Il n'en est pas de même pour le dibromdifluoréthane qui peut être $C\,H\,Br\,Fl - C\,H\,Br\,Fl$ ou bien $C\,H\,Br_2 - C\,H\,Fl_2$. Ni le mode de formation de ce corps, ni ses réactions avec la potasse ou avec la poussière de zinc ne permettent d'établir directement laquelle de ces deux formules doit lui être attribuée. M. Swarts se prononce en faveur de la formule asymétrique, en se basant sur les considérations suivantes :

1°. D'après Sabanejeff [1]), les dérivés chlorobromés renfermant plusieurs atomes de brome se laisseraient soustraire par la poussière de zinc deux atomes de brome quand ceux-ci sont fixés à des atomes de carbone différents et un atome de chlore et un atome de brome quand le brome est totalement porté par le même atome de carbone. La poudre de zinc enlevant au dibromdifluoréthane un atome de brome et un atome de fluor, on peut admettre par analogie que

[1]) Liebig's Ann. 216, p. 260.

Digitized by Google

dans ce corps les deux atomes de brome sont fixés au même atome de carbone.

2°. La formule asymétrique rend mieux compte du fait que, malgré la grande affinité du fluor pour le carbone, l'alcoolate de sodium enlève dans le dibromdifluoréthane le fluor de préférence au brome ; la fixation au même atome de carbone de deux atomes de fluor diminuerait l'affinité de chacun d'eux pour le carbone et partant leur communiquerait une mobilité réactionnelle plus grande.

3°. Le bromofluorure asymétrique par enlèvement de H Fl doit donner un bromofluoréthylène de la formule $C Br_2 = C H Fl$, constitution mieux en rapport avec l'affinité du fluor pour l'hydrogène que celle $C H Br = C Br Fl$ à laquelle conduirait dans les mêmes conditions le bromofluorure symétrique.

Sans vouloir prendre parti pour l'une ou l'autre constitution, je me permettrai de faire observer que les raisons alléguées par M. Swarts en faveur de la formule asymétrique ne me paraissent pas suffisantes ; les deux dernières surtout sont fort discutables, en tout cas en opposition avec la plupart des faits observés avec les dérivés chlorobromés ; quant à la première, elle n'a que la valeur relative d'une déduction tirée de l'analogie. L'auteur nous donne plutôt des présomptions que des preuves et je crois qu'il est actuellement préférable de réserver toute conclusion sur la structure du dibromdifluoréthane, et partant sur celles di dibromfluoréthylène et du tétrabromfluoréthane, jusqu'à ce que les nouvelles recherches que M. Swarts nous annonce sur ce sujet nous aient apporté des faits positifs à l'appui de sa manière de voir.

Ed. B.

Digitized by Google

Sur l'éther anisoyl-acétique et ses dérivés [1]).

PAR M. A. SCHOONJANS.

(*Première communication*).

Claisen a récemment modifié la méthode de benzoylisation de l'éther acétylacétique et en général des β-dicétones : au lieu de mélanger en une fois les réactifs avec l'agent de condensation, il traite alternativement la dicétone par des quantités progressivement décroissantes d'éthylate de sodium et de chlorure de benzoyle. Cette manière qu'on pourrait appeler benzoylisation fractionnée conduit à des rendements pour ainsi dire théoriques [2]) La méthode est également applicable à l'introduction d'autres radicaux acides ; c'est ce que l'auteur démontre en préparant de la sorte l'éther anisoylacétylacétique.

Pour obtenir aisèment le chlorure d'anisoyle, on fait réagir molécules les égales de pentachlorure de phosphore et d'acide anisique finement pulvérisé et sèché dans le vide ; on chauffe au bain d'eau jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique et on purifie le produit par distillation fractionnée sous pression réduite [3]). Le chlorure pur cristallise en longues aiguilles fondant à 22° en un liquide possédant une grande tendance à la surfusion [4]). Il bout indécomposé à 160°—161° sous 35 mm., à 152°—153° à 24 mm., et à 145° sous 14 mm.

L'auteur a procédé avec l'anisoyle identiquement comme Claisen avec le benzoyle. Les quantités totales des réactifs

---

[1]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 3e Série, T. XXXIII, pp. 810—820 (5—VI—97).

[2]) Liebig's Ann., 291, p. 53.

[3]) Comp. W. Jung, Inaugural Dissertation, Erlangen (1896).

[4]) Comp. Cahours. Ann. de phys. et de chim., (3) 23, p. 351 et Lossen, Liebig's Ann., 175, p. 284.

Digitized by Google

mis en œuvre ont été pour 100 gr. d'éther acétylacétique, 600 cc. d'alcool ayant dissous 35.4 gr. de sodium et 131.5 gr. de chlorure d'anisoyle. La réaction terminée, après un repos d'une nuit, on distille la majeure partie de l'alcool, on reprend le résidu par deux fois son volume d'eau glacée et on acidifie par l'acide acétique ; l'huile brune précipitée extraite par l'éther est purifiée par dissolution dans le carbonate de soude et précipitation par l'acide acétique.

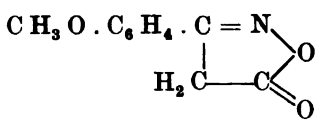
L'éther anisoylacétylacétique

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . CO . C_6H_4 . OCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO_2 . C_2H_5 \end{array}$$

se décompose quand on essaye de le distiller, même sous pression réduite. Sa dissolution alcoolique donne avec l'acétate de cuivre, un précipité bleu clair de Cu $(C_{14}H_{15}O_5)_2$.

En secouant de l'éther anisoylacétylacétique avec 2½ fois son poids d'une solution d'ammoniaque à 10 p. 100, on obtient un composé ammoniacal qui se décompose rapidement pour donner naissance à l'éther anisoylacétique liquide incolore, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'éther ; son poids spécifique à 19° est 1.0338 et son point d'ébullition sous 10 mm. de pression 140°—142°. Avec l'acétate de cuivre, il donne Cu $(C_{12}H_{13}O_4)_2$.

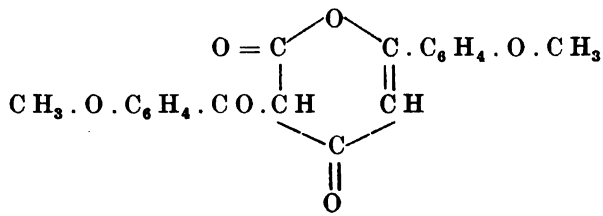
Traité en solution acétique par le chlorhydrate d'hydroxylamine, l'éther anisoylacétique donne naissance à un corps cristallisant de l'alcool bouillant en longues aiguilles jaunes fusibles à 143° en se décomposant. Sa solution alcoolique réduit le nitrate d'argent ammoniacal et se colore en noir sous l'action du chlorure ferrique. C'est probablement le dérivé méthoxylé de la phénylisoxazolone



La potasse alcoolique scinde l'éther anisoylacétique en acétate et anisate de potassium.

Digitized by Google

La masse solide brune, qui forme le résidu de la distillation de l'éther anisoylacétique, épuisée par l'éther, puis purifiée par cristallisation dans le chloroforme fournit des paillettes jaune d'or fondant à 191°. C'est vraisemblablement de l'acide déhydroanisoylacétique



L'auteur se réserve l'achèvement de ce travail, les quelques résultats qu'il publie aujourd'hui étant seulement pour prendre date. Ed. B.

Sur les dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine [1]).

PAR *M.* C. SCHUYTEN.

Poursuivant ses recherches sur les combinaisons des halosels avec l'antipyrine, l'auteur étudie dans cette nouvelle note les produits d'addition que forme cette base avec les chlorure, bromure et cyanure de mercuricum.

Le chlorure de mercuricum et d'antipyrine $C_{11} H_{12} N_2 O . Hg Cl_2$ déjà décrit [2]) se prépare en mélangeant des dissolutions aqueuses modérément concentrées de $Hg Cl_2$ (1 mol.) et d'antipyrine (1 mol.). Il se dissout dans l'eau

---

[1]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 3e Série, T. XXXIII, pp 821—842 (5=VI—1897).

[2]) SCHUYTEN, Maandbl. v. Natuurw., 19, pp. 99; HIRSCH, Ber pharm. Ges., 6, p. 285.

Digitized by Google

l'eau, l'alcool, le benzène, le sulfure de carbone et aussi, mais difficilement, dans l'éther ; il se dépose de ces dissolutions à l'état plus ou moins cristallin. Il fond à 150°.

Le cyanure $C_{11} H_{12} N_2 O . Hg (C N)_2$ s'obtient d'une manière analogue : il cristallise de l'eau en beaux prismes clinorhombiques qui prennent un aspect laiteux vers 160°, mais ne fondent complètement qu'à 224°.

Pour préparer le bromure $C_{11} H_{12} N_2 O. Hg Br_2$ il est préférable d'employer les réactifs dissous dans l'alcool Assez soluble dans l'alcool et le benzène, ce corps se dissout mal dans l'eau, le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone. Chauffé, il fond à 103° en un liquide jaune clair qui devient rouge grenat et finit par dégager des vapeurs de $Hg Br_2$ en laissant un résidu charbonneux.

L'iodure mercurique ne se combine pas à l'antipyrine.

L'auteur a fait agir sur ces composés un assez grand nombre de réactifs et constaté que les sels de mercure combinés à l'antipyrine se comportent avec certains d'entre eux d'une manière anormale. Cette partie du travail ne peut guère se résumer : je me contenterai d'indiquer ici quelques-unes de ces réactions dans lesquelles les caractères des halosels mercuriques sont plus ou moins modifiés.

L'hydrate de sodium ne forme pas de précipité ou seulement un léger trouble dans les dissolutions aqueuses du chlorure et du bromure. — Le chlorure stanneux, même en grand excès ne donne du mercure réduit qu'à l'ébullition.— Une lame de cuivre se recouvre d'un enduit brun ou blanc ne renfermant pas de mercure à l'état libre. — Le nitrate d'argent produit avec le cyanure un louche disparaissant par addition de $H N O_3$; le chlorure de chaux ne détermine aucun dégagement de cyanogène et d'acide carbonique.

L'auteur avait constaté précédemment[1]) que les dérivés halogénés des métaux monovalents ne s'additionnaient pas

[1]) Chemiker Zeitung, 19, p. 1421.

Digitized by Google

l'antipyrine : cette remarque s'est encore vérifiée avec le chlorure mercureux ; il avait observé également (loc. cit) que les combinaisons halogénées des métaux polyvalents fixaient autant de molécules d'antipyrine qu'elles renfermaient d'atomes d'halogène ; le mercuricum se comporte différemment, puisqu'il ne peut s'unir qu'à une seule molécule de base : l'auteur émet l'hypothèse dans ce cas et d'autres analogues le mercure prendrait un état de saturation intermédiaire entre l'état maximum et l'état minimum.

Ed. B.

Sur quelques éthers des acides monochlor- et monobromacétiques, [1])

PAR *M.* R. STEINLEN.

Les quelques nouveaux éthers décrits par l'auteur ont été préparés de la manière ordinaire en chauffant pendant huit heures environ au bain d'eau des mélanges équimoléculaires d'acide monochlor- ou monobromacétique et de l'alcool convenable, additionnés d'acide sulfurique ($^1/_7$ mol.). Le produit lavé à l'eau est purifié par fractionnement à l'aide d'une colonne Lebel à quatre plateaux.

Sous la pression normale, le chloracétate d'isopropyle bout à 149°, celui d'isobutyle à 170°, leurs poids spécifiques à 15°/4° sont respectivement 1.0944 et 1.0675.

Le bromacétate de propyle normal bout à 178° — 179° sous 765 m. m., son poids spécifique à 15°/4° est 1.4166 et 1.4099 à 20°/4°.

Son isomère isopropylique bout à 165°.5—166°.5

---

[1]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 3e série, T. XXXIV, p.p. 101—108 (3 VII 1897).

Digitized by Google

sous 769 m. m. en brunissant fortement vers la fin de la distillation ; son poids sp. à 15°/4° est 1.3989.

Le bromacétate d'isobutyle bout à 188°—189° sous 762 m. m. en charbonnant. Le liquide, jaunâtre quand il est fraîchement distillé, ne tarde pas à noircir même à le lumière diffuse. Poids sp. à 15°/4°, 1.3327 ; à 20°/4° 1.3269.

Tous ces éthers sont des liquides incolores ou jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. La vapeur de ceux contenant du brome irrite fortement les yeux.

De la comparaison des températures d'ébullition des différents éthers monochlor- et monobromacétiques actuellement connus, il ressort que le remplacement du chlore par le brome élève de 16 à 18 degrés le point d'ébullition.

Ed. B.

Recherches sur la décomposition des combinaisons halogénées organiques sous l'influence de l'ébullition prolongée [1]),

PAR M. A. J. J. VANDEVELDE.

La plupart des dérivés halogénés organiques subissent une décomposition plus ou moins marquée lorsqu'on les soumet à une ébullition prolongée. Cette décomposition donnant lieu à la formation d'hydracide il paraît possible d'en suivre la marche par la détermination des quantités d'acide dégagé. C'est à ce point de vue et de cette manière que l'auteur a étudié le monochlor- et la monobrombenzènes, le chlorure de benzyle, les éthers monochlor- et monobrom-

---

[1]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 3e série, T. XXXIV, p.p. 894—920 (XI 1897).

Digitized by Google

acétiques des alcools méthylique, éthylique, propylique, isobutylique et isoamylique.

Je dirai quelques mots du dispositif expérimental adopté. La matière à étudier était maintenue à l'ébullition pendant plusieurs jours dans un ballon raccordé par l'intermédiaire d'un réfrigérant à reflux à un petit flacon de Woulf contenant un volume connu d'une solution titrée de bicarbonate de sodium. Pour déterminer l'entrainement complet de l'hydracide, on faisait passer par aspiration à tr. vers l'appareil un courant lent et continu d'air purifié et desséché rigoureusement [1]). Toutes les parties de l'appareil étaient réunies entre elles par des joints rodés. — Dans chacun des essais, l'auteur a pris 20 c. c. de matière, l'ébullition était conduite de manière à ce que la zone de condensation des vapeurs se maintint à la même hauteur. [Comme on le voit, les liquides n'étaient donc pas maintenus pendant toute la durée de l'opération à la température initiale d'ébullition, mais chauffés de telle sorte que les vapeurs, émises par la masse dont la composition allait se modifiant, possédaient la même force ascensionnelle.] Toutes les vingt quatre heures, on dosait l'hydracide dégagé, le volume d'air traversant l'appareil en ce laps de temps étant chaque fois exactement le même.

Dans son mémoire M. Vandevelde transcrit simplement les résultats bruts de ses déterminations, c'est à dire les quantités d'acide produit de 24 en 24 heures par 20 c. c. de produit bouillant dans les conditions susindiquées ; aussi se borne-t-il à faire ressortir quelques conséquences de portée purement pratique, les seules qui puissent se déduire directement de ces nombres.

Les dérivés monochloré et monobromé du benzène ont

---

[1]) On trouvera dans la Chemiker Zeitung (T. 21, p. 445) la description d'un appareil imaginé par l'auteur pour obtenir une dessiccation complète des gaz, sans opposer à leur circulation une résistance trop sensible.

Digitized by Google

résisté sans altération appréciable à une ébullition soutenue pendant plusieurs jours ; le chlorure de benzyle, au contraire, s'est décomposé très rapidement et était déjà résinifié dans les premières vingt-quatre heures.

Les éthers chloracétiques se sont décomposés très lentement : pendant les six jours qu'ont duré les expériences, les quantités d'acide chlorhydrique dégagé par chacun d'eux en 24 heures, étaient faibles et sensiblement constantes. Au point de vue de la stabilité, ces éthers se classent dans l'ordre suivant : éthylique, isobutylique, isopropylique, méthylique et enfin propylique normal, le moins stable des cinq.

Les éthers bromacétiques ont manifesté une décomposabilité beaucoup plus grande et la vitesse de la décomposition allait s'accélérant à mesure que l'ébullition se prolongeait ; la plupart de ces éthers étaient résinifiés dès le cinquième jour.

Il n'y a pas lieu de s'étonner du fait que les éthers chloracétiques se sont décomposés chaque jour de la même quantité, tandis que ceux de l'acide bromacétique se sont comportés différemment : l'explication se trouve, ce me semble, dans la manière dont l'ébullition était conduite. Les éthers bromacétiques se décomposant rapidement en H Br et produits résineux, ceux-ci ne tardent pas à s'accumuler dans l'éther encore inaltéré, dont ils élèvent de plus en plus la température d'ébullition. Pour maintenir à la même hauteur la zone de condensation des vapeurs, il faut chauffer le liquide davantage, c'est à dire qu'à mesure que la décomposition se poursuit, l'éther doit être soumis à une température de plus en plus élevée d'où accélération de la décomposition. — Les éthers chlorés, au contraire, se décomposant très lentement, les faibles quantités de produits résineux formés les premiers jours influent peu sur la température d'ébullition qui ne s'élève pas d'une façon très sensible, pour autant que l'expérience ne se poursuive pas trop longtemps.

Digitized by Google

En faisant agir pendant plusieurs semaines sur du mercure du chloracétate ou du bromacétate d'éthyle bouillants, l'auteur a obtenu de petites quantités d'un liquide qui est vraisemblablement l'éther diéthylsuccinique : il fournit par saponification de l'acide succinique. Cette réaction est à rapprocher de celle signalée autrefois par Steiner [1]) en employant la poudre d'argent. Ed. B.

---

[1]) Berichte, T. VII, p. 184.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Etudes sur les acides nitrobenzoïques,

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

I. *Solubilité de ces acides.*

La séparation des trois acides nitrobenzoïques est fort difficile ; on en obtient une vive impression en lisant le mémoire de M. Widnmann[1]) ; et quand on a soi-même essayé de séparer ces acides par des cristallisations, cette impression n'est nullement affaiblie. Il me parut intéressant d'en rechercher la cause qui ne peut être attribuée à une trop petite différence en solubilité ; car celle-là diffère considérablement, d'après les données qui se trouvent sur ce point dans la littérature.

Pour aborder cette recherche, j'ai commencé par déterminer la solubilité de ces acides dans de l'eau avec des préparations qui furent purifiées aussi soigneusement que possible ; ensuite j'ai étudié leur solubilité dans le cas où ils se trouvent ensemble en contact avec de l'eau. En comparant les résultats obtenus par ces expériences-ci avec les

[1]). A. **193**, 204.

Digitized by Google

chiffres qu'on peut calculer en se basant sur la théorie de l'influence réciproque que doivent exercer ces acides sur leur solubilité, il me semblait qu'on pourrait recueillir des renseignements sur la question, posée ici.

A. Purification des acides nitrobenzoïques.

1. Acide ortho. J'ai suivi la méthode de M. Widnmann, l. c., c'est-à-dire que j'ai préparé le sel de baryum dont la solution fut évaporée presque à sec. La masse cristalline fut reprise dans une petite quantité d'eau et filtrée des mamelons plus difficilement solubles ; la solution fut évaporée de nouveau et ainsi de suite jusqu'à disparition complète des mamelons. On atteint ce point après trois ou quatre de ces opérations, en partant d'une préparation presque pure. Le sel de baryum se présente alors en gros cristaux, qui se dissolvent très facilement dans l'eau froide. Cette solution fut diluée un peu ; on y ajoute $^1/_{10}$ de la quantité calculée d'acide sulfurique, nécessaire pour précipiter tout le baryum. Il se précipite avec le sulfate de baryte une certaine quantité d'acide orthonitrobenzoïque, renfermant les traces des acides méta et para qui se trouvaient encoré dans la solution. On filtre ; le filtratum est dilué et porté à ébullition en ajoutant la quantité calculée d'acide sulfurique. On filtre de nouveau ; le liquide, en se refroidissant, dépose une cristallisation magnifique de l'acide ortho, en aiguilles longues et brillantes, tout à fait blanches. Elles sont recristallisées encore deux fois dans de l'eau. L'acide a alors un point de fusion net à 148°.

Quand l'acide ortho d'où part est assez impur, il est avantageux de la traiter d'abord suivant le procédé de M. Taverne[1]), avant de le soumettre à la purification décrite.

---

[1]) Ce Rec. 17, 100.

Digitized by Google

2. Acide méta. Sa purification est beaucoup plus simple. Je l'ai dissout dans de l'ammoniaque ; en ajoutant du chlorure de baryum, son sel de baryte se précipite. Il est lavé avec de l'eau et recristallisé deux fois dans ce liquide. Le sel est alors tout à fait blanc et forme de belles aiguilles. On le dissout dans de l'eau chaude ; en ajoutant de l'acide chlorhydrique, on obtient un acide méta parfaitement incolore. On le lave jusqu'à disparition des ions de chlore dans le filtratum. Il a alors un point de fusion de 141°.

3. Acide para. Cet acide fut transformé en sel de baryte comme l'acide méta ; ce sel fut recristallisé deux fois, dissous dans de l'eau chaude et précipité avec de l'acide chlorhydrique. Il se dépose dans ces conditions aussi un peu de sel de baryte, dont il est extrêmement difficile de débarrasser l'acide par des lavages. On l'atteint cependant facilement quand on redissout l'acide dans de l'ammoniaque, et le précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique. L'acide para, ainsi purifié, fond nettement à 241° et est d'une couleur crême. Une répétition de sa purification n'a pas changé cette couleur.

B. Solubilité dans l'eau des acides seuls.

J'ai fait d'abord, pour m'orienter, des expériences à trois températures, savoir à 15°, à 25° et à 35°.

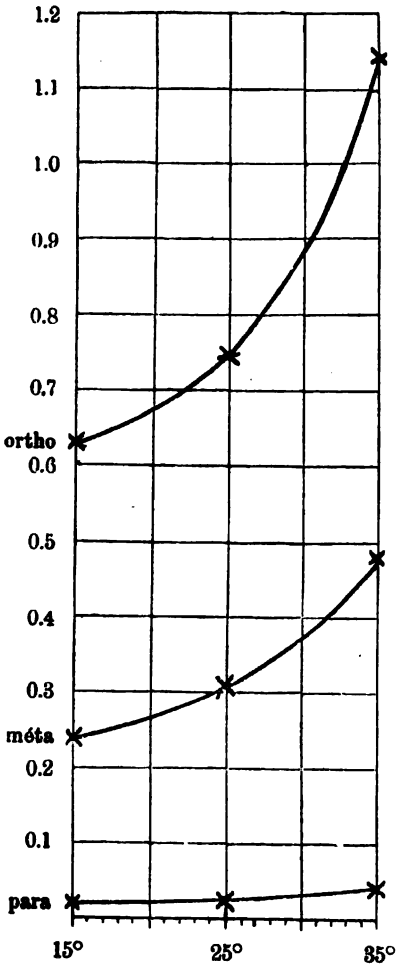
En voici les résultats :

	15°	25°	35°
ortho	0.625	0.744	1.141
méta	0.238	0.305	0.477
para	0.0213	0.0235	0.0419

Ces chiffres indiquent des grammes, dissous dans 100 gr.

Digitized by Google

d'eau. Voici leur représentation graphique. On voit que la solubilité diffère beaucoup, et que l'acide méta tient à peu près le milieu entre les deux autres.



100 gr. d'eau dissolvent à x° y gr. d'acide.

Des déterminations à la température de 25° furent alors faites avec beaucoup de soin. L'appareil que j'ai employé était celui de M.M. Noyes et Abbot [1]), qui m'a beaucoup plu, parce que la matière non dissoute se trouve continuellement en suspension fine dans la liqueur, ce qui assure la saturation complète et rend presque impossible une sursaturation. Les bouteilles avec de l'eau et des acides tournaient dans un grand bain d'eau (27.5 L.), muni d'un thermorégulateur Ostwald, qui fut rempli pour la plupart avec du chloroforme, parce que son coëfficient de dilatation est beaucoup plus considérable que celui d'une solution de chlorure de calcium employée ordinairement [2]). Il fut ainsi possible de main-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 606.

[2]) Quand on a à maintenir une température constante pendant plu-

Digitized by Google

tenir les variations de température entre 0.1 degré de C., ce qui suffit amplement, comme on le voit dans la représentation graphique. J'ai fait des déterminations aussi bient en partant d'une température plus basse, que d'une température plus haute que 25°. La rotation des bouteilles durait 3 heures. Alors elles étaient mises verticalement dans le même bain, et on laissait déposer la matière suspendue pendant $2^1/_2$ heures. Après ce temps, 25 ou 50 cM³. étaient prélevés au moyen d'une pipette, munie d'un tampon de ouate. La liqueur ainsi obtenue était d'une limpidité parfaite. Elle fut titrée avec une solution à peu près déci-normale de potasse caustique, en employant le tournesol comme indicateur.

Voici les résultats :

Acide	ortho	méta	para
	21.17	9.65	0.88
température	21.17	9.75	0.88
25°.0—25°.1		9.75	0.88
		9.65	

Ces chiffres indiquent les c.M.³ d'une lessive $\frac{1}{10}$ normale de potasse caustique, nécessaires pour saturer 50 cM³. de solution. En exprimant les concentrations en grammes-molécules par litre, on obtient les résultats suivants :

$C_{25} = 0.0423$ pour l'acide ortho
$C_{25} = 0.0192$,, ,, méta
$C_{25} = 0.00176$, , para.

---

sieurs heures, il est très favorable d'exclure le caoutchouc pour les adaptations des diverses parties du thermorégulateur, et de les lier avec de la cire à cacheter. En employant du caoutchouc j'ai toujours vu une légère élévation de la température.

Digitized by Google

C. Solubilité des acides en présence l'un de l'autre.

I. *Théorie.*

On sait que M. Nernst a donné une théorie sur l'influence que doit exercer sur la solubilité d'une matière dans l'eau la présence d'une autre, ayant un ion en commun avec elle. La solubilité doit être diminuée. Quand on a affaire à deux substances qui sont difficilement solubles, et qui se trouvent toutes les deux en excés en contact avec de l'eau, cette diminution peut être calculée sans qu'il soit nécessaire de faire des hypothèses spéciales sur le degré de l'ionisation des substances en question, quand elles se trouvent ensemble. C'est ce que M.M. Noyes et Abbot[1]) ont montré. En effet, la théorie de M. Nernst est basée sur deux hypothèses :

1. La quantité de matière non-ionisée qui se trouve dans sa solution saturée reste la même en ajoutant une autre substance avec un même ion ;

2. Le produit des concentrations des ions de la matière dissoute reste aussi invariable.

En nommant

c_o la solubilité de l'acide ortho seul;
c_o' celle dans la solution saturée en même temps d'acide meta;
c_m la solubilité de l'acide méta seul;
c_m' celle dans la solution saturée en même temps d'acide ortho;
x_o l'ionisation de l'acide ortho seul;
x_o' celle dans la solution saturée en même temps d'acide méta;
x_m l'ionisation de l'acide méta seul;
x_m' celle dans la solution saturée en même temps d'acide ortho;

le premier de ces énoncés peut être exprimé pour les acides ortho en méta par les équations:

$$c_o (1 - x_o) = c_o' (1 - x_o') \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$c_m (1 - x_m) = c_m' (1 - x_m') \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

---

[1]) **Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 127.**

Digitized by Google

le second par les équations :

$$x_o^2 c_o^2 = x_o' c_o' (x_o' c_o' + x_m' c_m') \quad . \quad . \quad (3)$$
$$x_m^2 c_m^2 = x_m' c_m' (x_o' c_o' + x_m' c_m') \quad . \quad . \quad (4).$$

Les valeurs de c_o et c_m sont données par la détermination de la solubilité ; x_o et x_m par la mesure de la conductibilité électrique des solutions saturées, tandis que c_o', c_m', x_o' et x_m' sont les inconnus, soit quatre pour les quatre équations.

Il s'agit ici de calculer les valeurs de $c_o - c_o'$ et de $c_m - c_m'$; car $(c_o - c_o') + (c_m - c_m')$ sera la diminution totale de la solubilité des deux acides mis ensemble, qui est donnée par l'expérience en soustrayant le titre de la solution, contenant les deux acides ensemble, de la somme des titres de la solution des acides seuls.

Il suit de (1) et (2) que

$$c_o - c_o' = c_o x_o - c_o' x_o' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$
$$c_m - c_m' = c_m x_m - c_m' x_m' \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Posons $x_o' c_o' = y$ et $x_m' c_m' = z$; en substituant en (3) et (4) on obtient

$$x_o^2 c_o^2 = y (y + z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$
$$x_m^2 c_m^2 = z (y + z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

et en divisant ces deux équations l'une par l'autre, on obtient

$$(x_o^2 c_o^2) z = (x_m^2 c_m^2) y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

En substituant la valeur de y, exprimée en z, et de z, exprimée en y, comme elles sont données par (5), dans (3*a*) et (4*a*), on obtient :

$$y = \frac{x_o c_o}{\sqrt{1 + \left(\frac{x_m c_m}{x_o c_o}\right)^2}} \text{ et } z = \frac{x_m c_m}{\sqrt{1 + \left(\frac{x_o c_o}{x_m c_m}\right)^2}}$$

y et z sont ici exprimés en valeurs connues.

Digitized by Google

En substituant les valeurs de y et z dans (1*a*) et (2*a*), on a

$$c_o - c_o' = x_o c_o \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{x_m c_m}{x_o c_o}\right)^2}} \right). \quad (6)$$

et

$$c_m - c_m' = c_m x_m \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{x_o c_o}{x_m c_m}\right)^2}} \right). \quad (7)$$

Pour pouvoir calculer $c_o - c_o$ et $c_m' - c_m'$ de ces équations, il faut encore connaître x_o et x_m. Je les ai déterminés par la mesure de la conductibilité électrique dus solutions saturées à 25°. Vioci les résultats.

La conductibilité moléculaire μ de ces solutions fut trouvée :

$\mu_o = 119.2$ pour l'acide ortho
$\mu_m = 46.19$,, ,, méta
$\mu_p = 133.7$,, ,, para.

En admettant avec Ostwald[1]) $\mu_\infty = 355$ pour les trois acides, on a

$$x = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

donc

$x_o = 0.3357$; $x_m = 0.1301$; $x_p = 0.3767$.

En substituant maintenant les valeurs de c_o, c_m et c_p ainsi que de x_o, x_m et x_p dans (6) et (7), qui donnent, après changement convenable des index, aussi les valeurs de $c - c'$ pour les combinaisons ortho + para, et méta + para, on trouve :

---

[1]) Zeitschrift f. physik. Chem. 3, 259.

Digitized by Google

I. pour la combinaison o r t h o + m é t a :
$c_o - c_o' = 0.002067$; $c_m - c_m' = 0.0002145$; donc diminution totale de solubilité 0.002282.

II. pour la combinaison o r t h o + p a r a :
$c_o - c_o' = 0.0000156$; $c_p - c_p' = 0.000632$; donc diminution totale de solubilité 0.000648.

III. pour la combinaison m é t a + p a r a :
$c_m - c_m' = 0.0000834$; $c_p - c_p' = 0.0004929$; donc diminution totale de solubilité 0.000576.

Ces chiffres expriment des grammes-molécules par litre.

On en déduit pour la différence du titre de 50 cM.³ de solution des deux acides ensemble et de la somme des titres des deux acides seuls (en titrant avec une lessive déci-normale).

pour	I :	1.14 cM.³
,,	II :	0.32 ,,
,,	III :	0.29 ,,

II. *Expériences.*

Les expériences, exécutées de la manière décrite pour les acides seuls ont donné les résultats suivants :

Acides.	o + m	o + p	m + p	o + m + p	
	32.3	21.9	10.35	33.3	température 25°.0—25°.1
	32.2	22.0	10.2	33.4	
	32.1	22.0		33.2	

Les chiffres indiquent le nombre de cM³ de potasse caus-

Digitized by Google

tique $\frac{9.8}{10}$ normal, nécessaire pour saturer 50 cM.³ des solutions acides, d'où l'on déduit pour le titre vrai en moyenne :

o + m = 31.56 ; o + p 21.51 ; m + p = 10.10 ;
o + m + p = 32.54.

Or, la somme des titres des acides seuls est :

o + m = 30.77 ; 0 + p = 22.05 ; m + p = 10.48 ;
o + m + p = 31.65 ;

la différence est donc :

	trouvé	calculé
o + m :	+ 0.79 cM³.	— 1.14 cM₃.
o + p :	— 0.54 ,,	— 0.32 ,,
m + p :	— 0.38 ,,	— 0.29 ,,
o + m + p :	+ 0.89 ,,	

En tenant compte du fait que les dosages peuvent être atteints d'une faute de 0.1 cM³. (voyez le tableau de p. 255), on peut dire que la diminution de solubilité calculée et trouvée est sensiblement d'accord pour les combinaisons o + p et m + p, tandis qu'elle est en grand désaccord pour la combinaison o + m ; en effet, l'expérience donne ici une augmentation de solubilité de 0.79, tandis que le calcul exige une diminution de 1.14. On retrouve une augmentation sensiblement égale à celle pour la combinaison o + m + p.

Or, M.M. Le Blanc et Noyes [1]) ont montré pour quelques cas de solubilité augmentée que cette anomalie doit être attribuée à la formation d'une combinaison entre les substances qui se trouvent ensemble. La difficulté de séparer les acides ortho et méta par des cristallisations dans l'eau trouve ainsi une explication très naturelle.

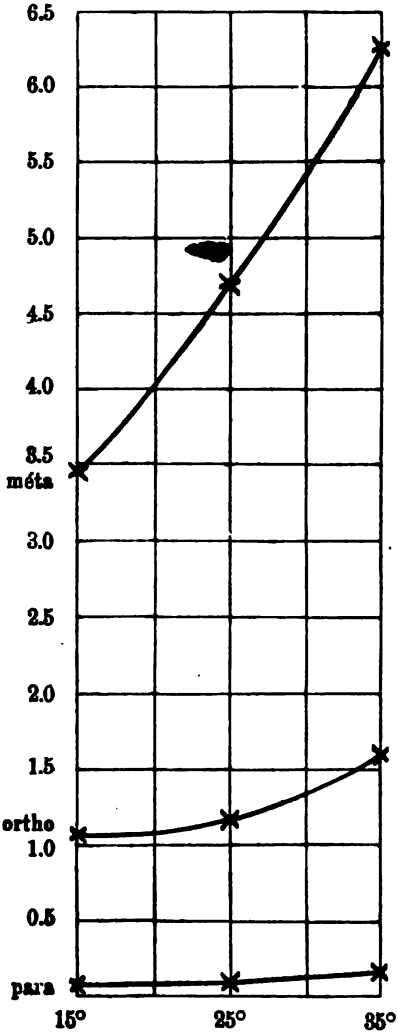
---

[1]) Zeitsch. f. physik. Chem. 6, 385.

Digitized by Google

Appendice.

Solubilité des trois acides dans le chloroforme.



à x°, 100 gr. de chloroforme dissolvent y gr. d'acide.

	15°	25°	35°
ortho	1.06	1.13	1.59
méta	3.45	4.7	6.31
para	0.088	0.114	0.156

Les chiffres indiquent le nombre de grammes d'acide qui sont dissous par 100 gr. de chloroforme. Voici leur représentation graphique. Tandis que l'eau dissout surtout l'acide ortho, le chloroforme a un pouvoir dissolvant beaucoup plus grand pour l'acide méta que pour les deux autres, surtout à 35°.

Digitized by Google

Voici enfin la solubilité des trois acides dans l'alcool éthylique absolu.

	ortho	méta	para.
temp. 15°.	2.25	2.83	0.118

Les chiffres indiquent des gr.-molécules par litre de solution.

Il me reste encore le devoir agréable de mentionner que M. Lehmkuhl a exécuté la plupart des dosages.

Groningue, Mai 1898.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

Action de l'eau sur l'acroléine bibromée,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

Une note de M.M. Piloty en Stock, parue récemment [1]), me force de publier les résultats de quelques expériences provisoires, faites en commun avec M. Adriani et commencées il y a quelques mois. Elles ont trait à la synthèse de l'aldéhyde de la glycérine, $CH_2OH.CHOH.CHO$, l'acroléine bibromée servant de point de départ.

M.M. Piloty et Stock ont transformé l'acroléine bibromeé en monobromo-acroléine $CH_2:CBr-CHO$ au moyen d'une solution bouillante d'acétate de soude de 50 p. 100. Moi j'ai opéré avec de l'eau seule en grand excès ; les résultats que j'ai obtenus ainsi diffèrent de ceux décrits par M.M. P. et S. ; comme on le verra ils rendent fort probable la tranformation, du moins en grande partie, du bibromopropionaldéhyde en aldéhyde glycérinique, inconnu jusqu'ici.

Quelques expériences faites avec l'aldéhyde nommé ont fait voir que celui-ci doit être fraîchement distillé [2]), et qu'il

---

[1]) Ber. 31, 1385.

[2]) M. Adriani a observé comme point d'ébullition de l'acroléine bibromée 86°.4 à 18 m.m., et un poids spécifique à 15° de 2.198. Par polymérisation spontanée le poids spécifique s'était élevé à 2.237 après 20 jours, le liquide devenant un peu épais.

Digitized by Google

est attaqué par l'eau déjà à la température ordinaire. Cette transformation, favorisée en remuant le liquide, se trahit par la formation d'acide bromhydrique ; un mélange de 1.84 gr. avec environ 80 c. c. m. d'eau a été abandonné à lui-même à la température ordinaire ; la quantité d'acide bromhydrique formé correspondait à la transformation d'environ un tiers, tout en acceptant l'équation suivante :

$$CHBr.CHBr.CHO + 2H_2O = CH_2OH.CHOH.CHO + HBr.$$

En chauffant au bain-marie la transformation s'accélère considérablement. 0.6858 gr. d'acroléine bibromée furent chauffés avec environ 200 c. c. m. d'eau, tout en remuant le ballon qui était fixé à un réfrigérant ascendant. La substance disparaissait lentement ; après une heure environ une très-petite quantité d'une substance solide cristallisée, apparemment un produit de polymérisation, restait au fond du ballon. La solution claire aqueuse, portée à un volume de 250 c. c. m., fut titrée ; 25 c. c. m. en demandaient 6.15 c. c. m. d'alcali normal, ce qui accuse la transformation d'environ 97 p. 100 d'acroléine bibromée d'après l'équation donnée. L'expérience fut répétée sur une échelle un peu plus grande. La solution aqueuse ainsi obtenue fut débarrassée de l'acide bromhydrique au moyen de carbonate de plomb, d'hydrogène sulfuré et d'hydrate d'argent ; le liquide filtré fut concentré par ébullition dans le vide. Une substance sirupeuse presque blanche restait ; sa solution aqueuse réduisait fortement à froid la liqueur de Féhling et, mélangée à une solution d'acétate de phénylhydrazine, elle déposait après quelques jours des aiguilles jaune-brun, qui avaient à peu près le point de fusion du glycérosazone.

Il est à remarquer que le sirop, après plusieurs jours, ne se dissolvait plus totalement dans l'eau ; des flocons amorphes restaient ; ceux-ci, bouillis avec de l'eau et une goutte

Digitized by Google

d'acide, donnaient une solution qui réduisait la liqueur de Féhling. Il s'agit ici sans doute d'un produit de polymérisation.

Il paraît résulter de ces expériences, selon moi, qu'il est fort probable que l'aldéhyde glycérinique se soit formé. La présence du propargylaldéhyde de M. Claisen (et de la monobromo-acroléine) est exclue par la façon d'opérer, ces substances étant très volatiles. Toutefois il est bien clair que la preuve définitive de la formation de l'aldéhyde glycérinique doit être donnée encore par la poursuite de ces expériences.

Je passe sous silence les résultats moins satisfaisants de quelques expériences, faites dans le but d'éviter les grandes quantités d'eau qui sont nécessaires ; p. e. en neutralisant l'acide bromhydrique dès le début par l'addition d'un excès de carbonate de plomb. La meilleure façon d'opérer, en premier lieu l'influence de la température, sera étudiée encore de plus près.

Les expériences provisoires dont je viens de rendre compte se rattachent d'une part à celles sur l'action des alcalis sur les corps sucrés, expériences que je poursuis depuis quelques années en commun avec M. Alberda van Ekenstein. Car ces recherches rendaient fort désirable la préparation de l'aldéhyde glycérinique, inconnu jusqu'ici. D'autre part un des élèves du laboratoire, M. van der Sleen, s'occupe depuis une année environ de la poursuite de l'étude de l'acide vinylglycolique (acide α-oxybuténique, $CH_2 = CH - CHOH - COOH$), que j'ai préparé il y a une dizaine d'années en partant de l'acroléine [1]). Ces recherches l'ont rendu nécessaire de préparer et d'étudier le nitrile (et l'acide correspondant), en additionnant l'acide cyanhydrique à l'acroléine bibromée [2]), et en même temps à essayer

---

[1]) Ce Recueil IV, 221. Le nom d'acide éthénylglycolique, que j'ai employé d'abord, est moins correct.

[2]) Cette réaction a déjà donné des résultats positifs.

Digitized by Google

d'obtenir l'aldéhyde de la glycérine et, s'il est possible, de transformer celui-ci au moyen d'acide cyandrique en acide érythrique, dont la théorie prévoit quatre stéréo-isomères.

Ces recherches seront poursuivies.

Amsterdam, le 10 Juillet 1898.

Laboratoire organique de l'université.

P.-S. — **Cette note était déjà rédigée au moment où parut dans les „Berichte" 31, 1796 une communication de M. Wohl ayant également trait à l'aldéhyde glycérinique. Ce chimiste a préparé d'abord les acétales de l'acroléïne et de l'aldéhyde glycérinique et en décomposant ce dernier a également obtenu un sirop qui, selon toute probabilité, est l'aldéhyde de la glycérine.**

(*Note pendant la correction*).

Digitized by Google

Appareil pour la mesure de la densité de substances pulvérulentes,

PAR M. G. I. W. BREMER.

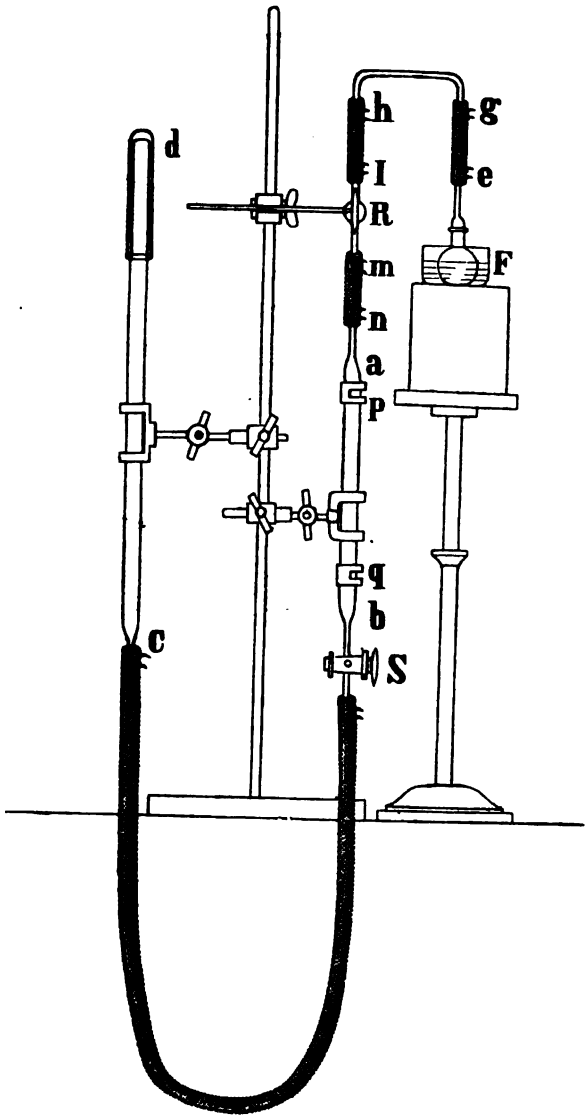
Il arrive souvent qu'il faille connaître la densité d'une substance pulvérulente, par exemple à cause de la correction d'une pesée pour le vide. A la vérité, dans tous les cas où l'on se propose de déterminer le poids à un millième près, il est nécessaire de faire la correction pour le vide, parce qu'un centimètre cube d'air pèse en moyenne $1^1/_4$ milligrammes, c'est à dire que dix centimètres cubes de substance perdent déjà 12.5 miligrammes de leur poids dans l'air.

Cependant la méthode usuelle pour la mesure de la densité, celle du flacon, a ses inconvénients. L'air adhérent à la poudre, submergée dans le liquide, est assez difficilement éloigné par l'ébullition. D'ailleurs, si la substance se dissout dans l'eau, on est contraint de prendre un autre liquide, et l'échantillon employé doit souvent être rejeté. Le voluménomètre de Kopp suffit dans quelques cas, mais il ne donne pas des résultats très exacts.

Comme, il y a quelque temps, M. Mulder m'invita à mesurer la densité du peroxyde d'argent $Ag_2 O_2$, je résolus de chercher une méthode voluménométrique plus précise. Je crois avoir réussi.

La figure ci-contre représente l'appareil.

Digitized by Google



Digitized by Google

Un flacon à densité F[1]) est réuni par un tube étroit à un manomètre, formé de deux tubes en verre *a b* et *c d* de 12 m.M. de diamètre, réunis par un tube de caoutchouc épais. La longueur de *a b* est de 30 c.M., du tube de caoutchouc de 80 c.M. et de *c d* de 60 c.M. R est un robinet à trois voies ; *e g*, *h l* et *m n* sont de petits tubes en caoutchouc épais.

p est un anneau à deux fenêtres opposées, *q* un curseur annulaire semblable à *p*.

Le principe de l'opération est que le volume V de l'air contenu dans le flacon F et les tubes jusqu'à *p* est augmenté du volume *v*, contenu dans le tube *a b* entre *p* et *q*, ce qui donne une variation de la pression, qu'on mesure. Ensuite on répète cette opération, quand le flacon contient la substance dont la densité est à mesurer. Celle-ci est alors une fonction de ces variations de pression, du poids de la substance, de la hauteur barométrique et du volume *v* entre *p* et *q*.

Les tubes *d c*, *c b* et *b a* sont partiellement remplis de mercure.

On met le robinet R dans la position, de façon que le flacon F et le tube *a b* communiquent avec l'air ambiant. On élève le tube *c d*, ce qui fait monter le mercure, et on le fixe dans une telle position que le mercure affleure le bord supérieur de la fenêtre dans l'anneau *p*.

Le robinet R est alors tourné de 180 degrés, de sorte que le flacor F seul soit en communication avec *a b*. Ce flacon et les tubes entre F et *p* sont donc remplis d'air à la pression atmosphérique.

On abaisse *c d* afin de faire affleurer le mercure du tube *a b* le bord supérieur de la fenêtre dans l'anneau *q*. On mesure la différence des hauteurs de mercure dans les tubes *a b* et *c d* par un cathétomètre.

Cette opération est faite d'abord avec le flacon vide et

---

[1]) Le flacon est entouré d'eau pour éviter les soudains changements de température.

Digitized by Google

ensuite quand il contient la substance. Pour plus de sûreté on peut répéter chaque opération plusieurs fois, et prendre la moyenne des différences de pression trouvées.

Le volume v entre les bords supérieurs des anneaux p et q est mesuré en pesant le mercure qu'il peut contenir. Dans ce but on détache le tube $a\ b$ des tubes de caoutchouc, qui le relient avec les autres tubes. On ferme le robinet S et l'on remplit le tube de mercure jusqu'au bord supérieur de la fenêtre dans l'anneau p. On fait couler du mercure dans un vase pesé, jusqu'à ce qu'il affleure le bord supérieur de la fenêtre dans l'anneau q. Le mercure est pesé. On répète cette opération quelques fois et on prend la moyenne des pesées.

Soit H la hauteur barométrique pendant la première partie de l'expérience, quand le flacon F est vide.

La différence des colonnes de mercure dans les tubes $a\ b$ et $c\ d$ soit h.

On a :

$$V\,H = (V + v)\,H - h).$$

Soit H′ la hauteur barométrique pendant la seconde partie de l'expérience, h′ la différence des colonnes mercurielles et x le volume de la substance.

$$(V - v)\,H' = (V - x + v)\,(H' - h')$$

$$x = V - v\,\frac{H' - h'}{h'} = v\left(\frac{H}{h} - \frac{H'}{h'}\right).$$

Si $H' = H$, le cas ordinaire :

$$x = v\,H\,\frac{h' - h}{h\,h'}$$

et la densité

$$d = \frac{d}{x} = \frac{p\,h\,h'}{v\,H\,(h' - h)}.$$

La hauteur barométrique H et les différences de pression

Digitized by Google

h et h′ n'auront pas besoin de correction pour la température, quand celle-ci est la même pendant les diverses manipulations.

La sensibililité de l'expérience dépend de la différence des pressions de l'air dans l'appareil, après l'augmentation du volume par la descente du mercure.

Quand le flacon est vide cette pression est $\frac{V}{V+v} H$; quand la substance se trouve dans le flacon, le volume V est réduit à $V - x = V'$ et la pression est $\frac{V'}{V'+v} H$. La différence

$$F = \frac{V}{V+v} H - \frac{V'}{V'+v} H = \frac{(V - V')\, v}{(V+v)(V'+v)} H = h' - h.$$

Cette différence est une fonction de v, elle atteint la valeur maximum, quand $v = \sqrt{V V'}$. C'est à cause de cela que le curseur q peut glisser à frottement sur le tube *a b* et que l'on donne à *v* une valeur qui se rapproche de $\sqrt{V V'}$.

Pour la mesure de la densité du *peroxyde d'argent* $Ag_2 O_2$ je me suis servi d'un petit flacon de 3.85 cM^3.

Les quantités de mercure écoulées entre les deux marques *p* et *q* du tube *a b* étaient :

	Q = 74.100	grammes
	74.300	,,
	74.504	,,
en moyenne	74.301	,,

La température du mercure t = 17°.

Le volume *v* du tube entre ces marques est donc :

$$V = \frac{Q}{D}(1 + a\,t) = 5.482\ cM^3. \quad (D = 13.596;\ a = 0.00018).$$

Digitized by Google

Le poids de la substance $p = 7.5958$ grammes.

La hauteur barométrique $H = 768.7$ m. M.

Les différences de pression h et h′ étaient :

$h = 341.34$	m. M.	$h' = 372.32$	m.M.
341.88	„	372.16	„
341.94	„	372.76	„
en moyenne $h = 341.72$	„	en moyenne $h' = 372.31$	„

$$h' - h = 30.59 \text{ m. M.}$$

$$d = \frac{p\,h\,h'}{v\,H\,(h' - h)} = 7.489.$$

Quatre différentes déterminations de la densité donnèrent les résultats suivants :

$$d = 7.481$$
$$7.545$$
$$7.489$$
$$7.496$$
$$\text{en moyenne } 7.503.$$

Le procédé ordinaire pour la mesure de la densité, celui du flacon, fut employé pour le contrôle. Les petites bulles d'air adhérentes à la substance dans l'eau furent expulsées par l'ébullition et de plus par la machine pneumatique.

La densité fut trouvée $d = 7.515$. Comme le volume de la petite quantité de peroxyde d'argent, qui était à ma disposition, excédait à peine un centimètre cube, il était désirable pour l'exactitude de l'opération de prendre un très petit flacon. Quand on peut disposer d'une quantité de substance plus grande, le volume du flacon peut aussi être plus grand. C'est ce que j'ai appliqué en mesurant la densité du *mercure* et celle du *sel gemme*.

Le flacon avait le volume de 11.17 cM³. Conformément à cela le volume v fut agrandi en baissant le curseur q sur le tube *a b*.

Digitized by Google

Les quantités de mercure écoulées étaient dans ce cas :

	141.80	grammes
	141.76	„
	141.82	„
	141.79	„
	141.62	„
en moyenne	141.76.	

La température du mercure $t = 21°$, d'où $v = 10.466\,cM^3$.

Le poids du mercure dans le flacon à densité $p = 90.44$ gr.; $t = 17°$; $h = 313.13$ m. M.; $h' = 424.86$ m. M.; $h' - h = 111.73$ m. M.; $H = 761.35$ m. M.; $d = \frac{p\,h\,h'}{v\,H\,(h' - h)} = 13.515$, et à 0° $d_0 = 13.56$, une autre fois 13.58.

Par la méthode ordinaire du flacon à densité ou trouva $d_0 = 13.59$.

Le poids du *sel gemme* $p = 9.7315$ grammes; $H = 767.25$ m. M.; $h = 313.70$ m. M.; $h' = 382.15$ m. M.; $h' - h = 68.45$ m. M.; $d = 2.122$.

Il me semble que l'appareil décrit soit assez simple. On peut le construire soi-même, et l'opération peut être faite en peu de temps. Ce procédé a aussi l'avantage qu'on peut mesurer la densité assez exactement avec une petite quantité de substance, et que celle-ci n'est pas gâtée par un liquide, comme l'huile ou le pétrole, qu'il faut employer quand le corps est soluble dans l'eau ou l'alcool.

Rotterdam, 11 Juillet 1898.

Digitized by Google

La propylenitramine, quelques-uns de ses dérivés alkyliques et leurs isomères, et l'existence probable d'une nouvelle classe d'isomères des nitramines neutres,

PAR *M.M.* H. UMBGROVE et A. P. N. FRANCHIMONT.

La propylenitramine a été préparée en 1890 par M. Simon Thomas [1]). Il obtint, par la nitration du propylaminoformiate méthylique et la décomposition de ce produit nitré par l'ammoniaque aqueuse, la combinaison de la propylenitramine avec l'ammoniaque, dont il libéra la nitramine par l'acide sulfurique faible. Celle-ci se présenta sous la forme d'un liquide incolore, de faible odeur, du poids spécifique de 0.102 à 15° C., se concrétant par le refroidissement, et fondant ensuite entre —23° et —21°. Il en prépara aussi quelques dérivés, tels que le dérivé potassique, le dérivé argentique, les dérivés propylique, isopropylique et benzylique.

Nous l'avons préparée maintenant d'une autre manière, la même qui nous a servi pour obtenir la méthyle- et l'éthylenitramine [2]) ; c'est à dire au moyen du dérivé correspondant de l'oxamide, la dipropyloxamide symétrique (ou a, b.).

La préparation et les propriétés de la dipropyloxamide ont été décrites, quoique très sommairement, par M. Wallach [3]). Nous n'avons que peu de chose à y ajouter ;

---

[1]) Ce Rec. T. IX, p. 68.
[2]) Ce Rec. T. XVI, p. 385.
[3]) Ann. der Chem. T. CCXIV, p. 312.

Digitized by Google

dans une solution de 40 gr. de propylamine en 100 c. c. d'eau froide on versa peu à peu, en remuant, 48 gr. d'éther oxalique. Les cristaux qui s'étaient déposés, après quelque temps, furent séparés par filtration, lavés à l'eau et séchés sur l'acide sulfurique. Leur point de fusion se trouvait à 162° C ; le poids était de 42 gr.

Le rendement ne s'élevait donc qu'à 72 p. 100. Par évaporation de l'eau-mère on en obtint encore un peu ; le résidu de l'eau-mère, distillé avec de la potasse caustique, fournit 10 gr. de propylamine.

L'emploi d'une solution du chlorhydrate de l'amine, additionnée de la quantité calculée de potasse ou de soude pour libérer l'amine, donna aussi la dipropyloxamide par l'addition d'éther oxalique, mais il n'était pas facile de la débarrasser des dernières traces du chlorure de potassium, ce qui pourtant est nécessaire si l'on veut plus tard la soumettre à la nitration.

Dipropyledinitro-oxamide.

Quelques essais préliminaires nous apprirent que la nitration de la dipropyloxamide est plus facile que celle de la diéthyloxamide. Si on la dissout dans six fois sou poids d'acide azotique réel, à la température ordinaire, la solution s'échauffe spontanément mais pas beaucoup, et quand on l'abandonne à elle-même dans l'obscurité pendant un ou deux jours sous une cloche sur la chaux, la nitration est terminée. En versant alors le liquide dans l'eau, il s'en sépare un corps huileux qui se fige bientôt en formant une masse dure qu'il faut pulvériser ; si l'on se sert d'eau glacée qu'on agite, on obtient tout de suite une poudre amorphe blanche. On neutralise l'acide par le carbonate de sodium, on filtre, on lave et l'on sèche le produit à l'air ; puis on le fait cristalliser par l'alcool. Il se dépose alors sous forme de grandes plaques larges qui se réunissent en formant des

Digitized by Google

des boules d'une dureté assez grande. Le point de fusion se trouve à 44° C.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants.

0.1576 gr. donnèrent 0.2114 gr. de CO_2 et 0.079 gr. de H_2O.
0.1648 gr. donnèrent 31 c. c. d'azote à 20° et 756 m. m.

Donc : trouvé	calculé pour $(CO\ Az.AzO_2.C_3H_7)_2$	
36.58	C	36.64
5.56	H	5.34
21.40	Az	21.37

La dipropyledinitro-oxamide est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'éther, quoique sa solubilité dans ce dissolvant semble être moindre que celle de la diéthyledinitro-oxamide.

293 gr. de dipropyloxamide nous ont fourni 411 gr. du dérivé nitré, recristallisé par l'acool, c'est à dire un rendement de 92 p. 100.

Les essais pour obtenir la nitration avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants ; surtout avec des quantités assez fortes, un dégagement de gaz commence avant que la nitration ait atteint sa fin.

Propylenitramine.

La dipropyledinitro-oxamide bien pulvérisée fut introduite dans une forte solution aqueuse d'ammoniaque ; sur 65 gr. on employa 150 c. c. Un échauffement spontané eut lieu, mais avant qu'il se déclarât, il s'écoula plus de temps que dans la réaction avec la diéthyledinitro-oxamide. Après que le mélange fut revenu à la température ambiante on filtra et on lava l'oxamide formée. La solution contenant la combinaison de la propylenitramine avec l'ammoniaque fut chauffée au bain-marie pour chasser la majeure partie de l'excès d'ammoniaque, puis refroidie ; enfin on y ajouta, en refroidissant, de l'acide sulfurique de 20 p. 100, ce qui mit en

Digitized by Google

liberté la propylenitramine qu'on sépara, qu'on filtra et qu'on sécha dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium. L'eau-mère fut épuisée par l'éther fournissant par évaporation le reste qui fut traité de la même façon. La propylenitramine ainsi obtenue est un liquide complètement incolore. Son poids spécifique fut trouvé de 1,1046 à 15°, son point de fusion à —21° C, ce qui ne diffère pas beaucoup de ce qu'avait trouvé M. Thomas en 1890. 397 gr. de dipropyledinitro-oxamide ont donné 306 gr. de propylenitramine, donc un rendement de 97 p. 100.

Le but principal que nous avions en préparant la propylenitramine était d'étudier certains de ces dérivés alkyliques isomères, parce que déjà souvent des phénomènes très curieux et inexpliqués avaient été remarqués dans la préparation des dérivés alkyliques des nitramines aliphatiques, surtout dans celle des isomères, et c'était la dérivé éthylique qui nous semblait promettre quelque résultat.

En outre nous voulions examiner si la règle de M. van Erp [1]) pour la décomposition par les alcalis des nitramines aliphatiques mixtes, déduite et confirmée par la décomposition de nitramines, contenant toutes le groupe méthyle, se vérifierait aussi pour celles qui ne contiennent pas ce groupe.

C'est de cette seconde partie de notre travail que nous allons rendre compte en premier lieu. Pour cela nous n'avions qu'à examiner la conduite envers les alcalis de l'éthylepropylenitramine ; mais, comme dans quelques autres cas déjà l'identité absolue des nitramines aliphatiques mixtes préparées avec l'une ou avec l'autre des deux nitramines acides dont elles dérivent a été démontrée [2]), nous avons cru qu'il

---

[1]) Ce Rec. T. XIV p. 53, T. XIII p. 328, T. XV p. 172, T. XIV p. 243.
[2]) Ce Rec. T. XIV p. 236, T. XVI p. 395.

Digitized by Google

suffirait d'examiner le produit de l'action de l'iodure de propyle sur le dérivé potassique de l'éthylenitramine, qui doit être identique à celui qu'on pourra obtenir en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le dérivé potassique de la propylenitramine.

Ethylepropylenitramine.

Pour l'obtenir 26 gr. p. e. du dérivé potassique de l'éthylenitramine, 32 gr. d'iodure de propyle et 100 c. c. d'alcool méthylique furent chauffés à l'ébullition pendant 30 heures. La couleur de la solution se fonça de plus en plus. L'alcool méthylique fut distillé et contenait un peu d'iodure. Le résidu cristallisé, imbibé d'un liquide huileux de couleur foncée, fut extrait par l'éther ; la solution éthérée fut agitée avec de la soude, lavée à l'eau et séchée sur du carbonate de potassium fondu. L'iodure de potassium formé contenait encore du dérivé potassique de l'éthylenitramine non-transformé, qu'il céda à l'alcool absolu. Après l'évaporation de l'éther le résidu fut distillé sous une pression de 22 m.m. On recueillit une partie de 65°—85°, quelques gouttes entre 85° et 105° et la masse principale de 105°—108°. La première contenait de l'iode, la dernière n'en contenait plus. Son point d'ébullition fut trouvé à 108° C. sous une pression de 22 m. m. ; son poids spécifique de 1.028 à 15° C. L'analyse élémentaire a fourni le résultat suivant :

0.1532 gr. donnèrent 0.255 gr. de CO_2 et 0.128 gr. de H_2O.
0.2036 gr. donnèrent 37.4 c. c. d'azote à 16° C. et 758 m. m.

Donc trouvé:		calculé pour $C_2H_5 . C_3H_7 Az . Az O_2$
45.39	C	45.45
9.28	H	9.09
21.36	Az	21.21

C'est donc l'Ethylepropylenitramine, liquide incolore, d'odeur particulière. Elle se dissout paisiblement dans l'acide sulfurique concentré, et même pour accélérer la disso-

Digitized by Google

lution on peut chauffer doucement. Cette solution refroidie dégage, quand on la dilue avec de l'eau, des vapeurs rouges, et si l'on fait bouillir ensuite le liquide pour chasser ces vapeurs et qu'on le sature avec de la potasse ou de la soude, il réduit fortement la liqueur cupri-potassique.

Déjà plus d'une fois l'action de l'acide sulfurique concentré sur les nitramines neutres a été mentionnée (p. e. ce Rec. T. XV p. 173 etc.), et il a été dit qu'elle consiste dans la formation d'acide nitro-sulfurique et d'une hydroxylamine ou d'une imine, ou en tout cas d'un corps exerçant une forte action réductrice sur la liqueur cupri-potassique, et c'est de cette réaction que nous nous sommes servis souvent pour reconnaître la présence de nitramines aliphatiques neutres, puisqu'une ou deux gouttes y suffisent.

La première partie, recueilli dans la distillation de l'éthylpropyle-nitramine, fut redistillée et passa de nouveau à 65° sous 20 m. m. de pression. Elle réagit vivement avec l'acide sulfurique concentré, et est un des isomères de l'éthylepropylenitramine.

Action d'une lessive potassique sur l'éthylepropylenitramine.

Deux grammes d'éthylepropylenitramine, 6 gr. de potasse caustique pure et 54 c. c. d'eau furent chauffés en tube clos entre 150° et 160° C., pendant 9 heures. Il n'y avait pas de pression dans le tube ; le liquide, dont l'odeur rappelait celle des amines, s'était coloré en jaune foncé, s'était troublé et contenait des flocons rouge-brun. Il fut distillé, et les vapeurs qui s'en dégageaient furent recueillis dans l'acide sulfurique faible. Des gouttes huileuses passaient en même temps, mais se dissolvaient enfin dans le liquide acide. La solution acide fut distillée de nouveau, et les gouttes huileuses plus lourdes que l'eau, qui passèrent avec l'eau, furent recueillis, séparées et reconnues enfin être de l'éthylepropylenitramine non attaquée, au moyen de la réaction avec l'acide sulfurique concentré, mentionnée ci-des-

Digitized by Google

sus. Le liquide acide fut évaporé et le résidu versé sur de la potasse solide, puis distillé, et ce qui s'en dégageait recueilli dans l'alcool absolu. En ajoutant à cette solution une solution alcoolique de dinitrobenzène bromé on obtint des cristaux jaunes qui, recristallisés par l'alcool et séchés, avaient leur point de fusion à 95° C. et constituent donc la dinitro-propylaniline (réaction de M. van Romburch). Par cela il est démontré que l'amine qui s'est formée principalement est la propylamine. Le liquide alcalin primitif contenait beaucoup d'acide azoteux, dont la présence fut démontrée avec l'acide acétique et l'iodure de potassium. La principale décomposition par les alcalis de l'éthylepropylenitramine, qui pourtant a lieu difficilement puisqu'elle n'était pas encore terminée, est donc conforme à la règle de M. van Erp, car il s'est formé de la propylamine, de l'acide azoteux et très probablement de l'aldéhyde éthylique qui a été résinifié par l'alcali. Le groupe le plus lourd est donc resté attaché à l'azote, et on pourra peut-être formuler dorénavant la règle ainsi: la décomposition des nitramines aliphatiques saturés mixtes par les alcalis fournit l'acide azoteux, l'amine du groupe le plus lourd et l'aldéhyde du groupe le plus léger.

Déjà plus d'une fois dans des mémoires précédents [1]) il a été dit, qu'on avait des indices de l'existence d'une nouvelle classe d'isomères des nitramines neutres. Cette opinion reposait non seulement sur les caprices des réactions colorées, telle que celle de Liebermann (T 14, p. 240) et celle de l'α-naphtylamine acétique, mais aussi et surtout sur le phénomène curieux que des liquides, présentant la composition des nitramines neutres, pouvaient dégager de l'azote pendant leur distillation et même après, sans changer nota-

[1]) Rec. T. XV p. 215, 220 p. e.

Digitized by Google

blement de composition ; tandis que, le dégagement de gaz étant devenu plus considérable, il se formait aussi de l'eau et des corps de nature aldéhydique. Ce phénomène se présentait surtout avec les têtes obtenues par le fractionnement des produits bruts. Plus tard, en répétant un nombre considérable de fois la distillation fractionnée, nous remarquâmes que le phénomène cessait de se produire et qu'alors on obtenait les isomères des nitramines neutres apparemment purs, c'est à dire dépourvus de cette propriété. Quant à la réaction colorée avec l'α-naphtylamine, les résultats étaient aussi capricieux qu'auparavant.

Sans prétendre que les phénomènes observés n'admettraient pas d'autre explication, nous inclinons cependant à croire, qu'il se forme dans la réaction des iodures sur les dérivés argentiques encore d'autres isomères des nitramines neutres, que ceux qui ont déjà été obtenus et décrits, et qui se décomposent par la distillation, même dans le vide, en azote, eau et aldéhydes.

Ces nouveaux isomères se formeraient alors en même temps que les vraies nitramines neutres et leurs isomères déjà connus, dans l'action des iodures d'alkyles sur les dérivés argentiques des nitramines acides en présence d'éther sec, et probablement aussi par les chauffage des nitramines acides.

Après avoir décrit nos expériences et nos observations nous reviendrons sur l'explication.

Iso Ethylepropyleinitramine.

82 gr. du dérivé argentique de la propylenitramine [1]),

---

[1]) Dans sa préparation on a remarqué que la nitramine ne formait pas de précipité dans la solution aqueuse de l'azotate d'argent, comme le font la méthyle-et l'éthylenitramine. Après avoir ajouté de l'ammoniaque, il se forme un précipité caséeux qu'on filtra, qu'on lava et qu'on sécha dans le vide sur le chlorure de calcium fondu. 45 gr. de la nitramine donnèrent 82 gr. du dérivé argentique.

Digitized by Google

60 gr. d'iodure d'éthyle, et 500 gr. d'éther sec furent abandonnés dans l'obscurité pendant 12 heures. Il s'était formé beaucoup d'iodure d'argent, néanmoins le mélange fut chauffé encore au bain-marie de 50° pendant 6 heures. On filtra alors à l'abri de l'air et l'on distilla prudemment l'éther. Puis on procéda à une distillation sous pression réduite du résidu liquide incolore.

Sous une pression de 40 m. m., la température du liquide atteignit 68°, on remarqua un dégagement de gaz et on cessa la distillation. Le peu qui se condensa dans le récipient fortement refroidi avait l'odeur caractéristique de l'aldéhyde éthylique. Mais comme le liquide contenait encore des traces d'iode, on le chauffa de nouveau jusqu'à 65° C sous 22 m m. de pression. Dans le récipient se condensa de l'eau qui se solidifiait, et un petit peu d'un liquide coloré en brun qui dégageait lentement du gaz en se décolorant. Le liquide qui s'était coloré en jaune pendant le chauffage redevint incolore au bout d'une demi-heure.

On l'analysa avec le résultat suivant :

0.190 gr. donnèrent 0.3156 gr. CO_2 et 0.151 gr. H_2O.
0.162 „ „ 28.6 c. c. d'azote à 13° C et 764 m.m.

On trouva donc en 100 p. 45.30 de C, 8.82 de H et 20.97 d'Az ; tandis que l'éthylepropylenitramine contient 45.45 p. 100 C, 9.09 p. 100 H et 21.21 p. 100 Az.

Comme on le voit la composition centésimale du liquide ne diffère pas beaucoup de celle de l'éthylepropylenitramine.

Le liquide fut conservé pendant 15 jours de vacances dans un flacon bien bouché. Après ce temps il s'était décomposé, car de limpide qu'il était, il était devenu trouble et en ouvrant le flacon il s'en dégagea des gaz.

En chauffant un demi-gramme environ au bain-marie entre 75° et 85°, il se colorait en jaune-foncé et dégagea un gaz. Le résidu réduisit fortement une solution ammoniacale d'azotate d'argent et la liqueur de Féhling.

On chauffa alors 18 gr. au bain-marie entre 60° et 70°

Digitized by Google

et l'on recueillit les gaz sur le mercure. En 6 heures environ on en avait 897 c. c. à 15° C. et 760 m. m. ; en y introduisant un peu d'eau 162 c. c. se dissolvaient et les 735 c.c. qui restaient étaient de l'azote. L'eau employée était neutre au tournesol et réduisait l'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur de Féhling. Elle avait dissous probablement des vapeurs d'aldéhyde.

Le liquide qui s'était coloré en jaune foncé fut distillé sous pression réduite à 18 m. m. ; le bain ayant une température de 70° C. il se condensa d'abord dans le récipient de la glace et un liquide incolore. Une seconde fraction qui passait à 63° C. dans la vapeur, resta limpide. La première fut séparée de la glace et de nouveau distillé et fractionnée ; on répéta cette opération et à chaque fois on sépara l'eau.

L'eau qui se solidifait dans un mélange de glace et de sel fut versée sur du sulfate de cuivre anhydre en refroidissant. La réaction était instantanée ; le sulfate de cuivre se colora en bleu et fut extrait par l'éther anhydre. En agitant cet éther avec un peu d'eau, l'eau réduisit l'azotate d'argent ammoniacal. Auparavant nous avions examiné l'éther employé qui ne contenait aucune trace d'un corps réducteur. On a redistillé et fractionné plusieurs fois l'iso-éthylepropylenitramine qui sous 18 m. m. passait entre 60° et 61°, le bain étant de 70° C. Le poids spécifique resta 0.975 à 15° C. Elle était incolore, ne subissait plus de décomposition par la distillation, et ne colorait pas une solution acétique d'α-naphtylamine, pas plus en y ajoutant du zinc.

Les 11 gr. du liquide primitif qui nous restaient furent chauffés aussi entre 60° et 70° C, mais on fit passer les gaz d'abord par deux petits tubes, fortement refroidis par de la glace et du sel, dont le premier était vide et le second contenait une solution d'hydroxylamine, puis on en recueillit sur l'eau 410 c. c. à 755 m. m. et 22° C. ; c'était de l'azote. Le premier tube contenait une trace d'un liquide

Digitized by Google

très volatil, sentant l'aldéhyde éthylique. On y ajouta de l'éther et on y fit passer de l'ammoniaque. Il se formait quelques gouttelettes qu'on sépara par filtration. Ces gouttelettes dissoutes dans l'eau donnaient un beau miroir avec l'azotate d'argent ammoniacal. L'éther additionné d'un peu d'acide sulfurique faible fut filtré et évaporé spontanément. Il laissait quelques gouttelettes avec lesquelles on fit la réaction sur la propylaldéhyde, indiquée par M. Fischer[1]), c'est à dire la production du scatol dont non seulement on perçut nettement l'odeur, mais aussi la coloration rouge d'une fibre de bois de sapin, imprégnée d'acide chlorhydrique.

Il nous semble donc que les produits qui se forment dans la décomposition observée sont de l'azote, de l'eau, et deux aldéhydes. Le résidu distillé et fractionné plusieurs fois fournit encore l'iso-éthylepropylenitramine même, qui ne se décomposa plus par la distillation, et ne colora plus l'α-naphtylamine en solution acétique, ni même après l'addition du zinc.

Réunie avec la précédente elle fut distillée de nouveau et passa à 58.5° C. sous une pression de 16 m. m. Le poids spécifique était de 0.9755 à 15° C.

L'analyse fournit le résultat suivant :

0.173 gr. donnèrent 0.287 gr. CO_2 et 0.141 gr. H_2O.
0.129 „ „ 24.2 c. c. d'azote à 20° C. et 756 m. m.

Donc trouvé:		Calculé pour $C_3H_7Az_2O_2C_2H_5$:
45.24	C	45.45
9.05	H	9.09
21.34	Az	21.21

Les quelques gouttes qui restèrent dans les ballons après les distillations, ayant été réunis et fractionnées, fournirent une petite quantité bouillant à 98° C. sous 14 m. m. qui, traitée avec l'acide sulfurique concentré, se conduisit comme l'éthylepropylenitramine.

Nous avons donc obtenu un mélange présentant la com-

---

[1]) Ber. d D. Chem. Ges. T. XXII, p. 104.

Digitized by Google

position de l'éthylepropylenitramine, contenant 1° un corps qui se décompose en azote, eau, aldéhyde éthylique et propylique, 2° l'iso-éthylepropylenitramine, 3° l'éthylepropylenitramine.

L'iso-éthylepropylenitramine, 0.5925 gr., chauffée avec une lessive caustique, 1.5 gr. de potasse sur 12.5 c. c. d'eau, pendant 6 heures à 100° C., se décompose en dégageant de l'azote. En ouvrant le tube on en a recueilli 74 c. c. à 22° C. et 762 m. m. Le liquide était trouble, légèrement coloré et sur la lessive nageait une couche brune. Nous en avons conclu que la décomposition se fait avec production d'azote, d'alcool éthylique et d'aldéhyde propylique, qui donne des produits de condensation ; et en effet, en chauffant 0.220 gr. d'aldéhyde propylique avec la même quantité de potasse et d'eau à la même température, on observe le même phénomène.

Iso-propyléthylenitramine.

100 gr. du dérivé argentique de l'éthylenitramine, 85 gr. d'iodure de propyle et 500 c. c. d'éther sec furent mêlés ensemble et abandonnés à l'obscurité pendant 12 heures. Quoiqu'il se fût déjà formé beaucoup d'iodure d'argent, on chauffa le mélange encore pendant 6 heures au bain-marie de 50° C. ; puis on filtra dans l'air sec, et l'on distilla l'éther.

Lorsque la majeure partie de l'éther eut passé, un dégagement de gaz commença et l'éther se colora en jaune ; cette couleur disparut dans une demi-heure. On refroidit le liquide et on le distilla sous pression réduite.

Sous 30 m. m. et à la température ordinaire on obtint dans le récipient refroidi de l'eau qui se congéla, et un liquide très mobile sentant la propionaldéhyde. Sous 22 m. m. on chauffa à 40°, et l'on obtint d'abord un liquide limpide contenant beaucoup d'iode, enfin entre 43° et 72° sous 20 m. m. un liquide jaunâtre, la quantité principale. Une

Digitized by Google

très petite quantité seulement bouillant plus haut restait dans le ballon. La troisième fraction fut distillée et fractionnée de nouveau ; enfin elle passa à 65° sous une pression de 20 m. m., le bain était à 70° C. Elle était colorée en rouge, mais après une heure dans l'obscurité elle s'était complètement décolorée. Le poids spécifique était de 0,9783 à 15° C.

L'analyse fournit le résultat suivant :

0.194 gr. donnèrent 0.322 gr. CO_2 et 0.162 gr. H_2O.
0.198 gr. donnèrent 36.8 c. c. d'Az. à 15° C. et 748 m. m.

Donc trouvé:		Calculé pour $C_2H_7Az_2O_2C_3H_7$:
45.26	C	45.45
9.26	H	9.09
21.42	Az	21.21

Des parties bouillant plus haut on réussit à obtenir quelques gouttes bouillant à 98° C. sous une pression de 14 m. m., et se conduisant envers l'acide sulfurique concentré comme la propyléthylenitramine.

Quoique l'iso-propyléthylenitramine obtenue colorât encore l'α-naphtylamine acétique, et se colorât en rouge par la distillation en se décolorant après, et que pour ces raisons il est plus que probable qu'elle ne fût pas encore parfaitement pure, nous l'avons cependant chauffée avec une lessive potassique pour vérifier les déductions faites de la décomposition des iso-méthyléthylenitramines [1]), à savoir que la décomposition des isomères des nitramines aliphatiques neutres par les alcalis indique le groupe lié à l'azote, puisque c'est lui forme une aldéhyde, tandis que l'autre forme un alcool.

0.4625 gr. de l'iso-propyléthylenitramine, 1.5 gr. de potasse caustique et 12.5 cc. c. d'eau, chauffés en tube-clos pendant 5 heures à 100° C, fournirent 48 c. c. d'azote à 22° C. et 762 m.m. La réaction semble donc ne pas avoir été terminée, ou notre substance en contenait une autre qui ne fournit

---

[1]) Ce Rec. T. XVI, p. 410.

Digitized by Google

pas d'azote. Mais le liquide alcalin était fortement coloré en brun et contenait des masses spongieuses rouges, ce qui démontre assez la production d'aldéhyde éthylique, résinifiée par l'alcali. Donc conformément à nos expériences avec les isomères de l'éthyleméthylenitramine nous avons trouvé ici aussi que le groupe lié à l'azote produit d'aldéhyde.

Quoique l'iso-propyleméthylenitramine ne soit pas un dérivé de la propylenitramine, nous mentionnerons cependant ici nos recherches sur ce corps.

72 gr. du dérivé argentique de la méthylenitramine, 200 c. c. d'éther sec et 64 gr. d'iodure de propyle furent mis ensemble, et abandonnés pendant quinze jours à la température ordinaire et dans l'obscurité, en remuant de temps en temps. L'iodure d'argent jaune était devenu gris ; on filtra à l'air sec et le liquide qui contenait encore de l'iode fut versé sur 25 gr. du dérivé argentique. Après une semaine le dérivé argentique s'était coloré en noir. Le liquide ne contenait que des traces d'iode. On le filtra à l'air sec, et l'on distilla sous pression réduite l'éther à la température ordinaire en refroidissant le récipient. Le liquide jaune restant fut fractionné dans le vide en le maintenant toujours à la température ordinaire, mais en refroidissant de plus en plus le récipient. Sous une pression de 6 m. m., le récipient étant à — 18° C, on obtint un peu d'eau, d'éther etc. En changeant le récipient on put obtenir un vide de 2 m. m., le récipient étant à — 18° C.; on obtint alors un peu d'un liquide incolore et limpide mais contenant de l'iode. Puis après avoir changé de nouveau de récipient qu'on refroidit maintenant au moyen d'alcool refroidi à — 50° C., on obtint sous une pression de 2 m. m. une distillation régulière et le liquide entra en ébullition.

La partie ainsi obtenue fut distillée de nouveau de la même façon, c'est à dire qu'elle n'a jamais atteint une température au-dessus de 20° C. et que, sous 2—3 m. m. de

Digitized by Google

pression, le récipient étant de — 40° jusqu'à — 50°, elle a passé. Elle ne contenait pas d'iode ; son poids spécifique était de 1.012 à 15° C. Nous l'avons distillée ensuite de la façon ordinaire, c'est à dire sous une pression de 18 m. m., le bain étant à 61°. Elle passait alors à 51° C, ne se décomposait pas dans la distillation et ne se colorait pas ; son poids spécifique était de nouveau de 1.012 à 15° C.

L'analyse élémentaire fournit le résultat suivant :

0.1698 gr. donnèrent 0.252 gr. CO_2 et 0.1306 gr. H_2O.
0.1568 gr. donnèrent 32 c.c. d'azote à 17° C. et 766 m. m.

Donc trouvé:		calculé pour $CH_3 Az_2 O_2 C_3 H_7$
40.47	C	40.69
8.54	H	8.48
23.87	Az	23.74

Le liquide qui a donc la composition de l'isopropyle-méthyle-nitramine n'a pas dégagé de gaz, lorsqu'on le chauffa à 80° C. et même à 100° C.[1]), mais il colorait fortement l'α-naphtylamine acétique.

Nous l'avons employé tel quel pour vérifier la décomposition par l'alcali ; 0.5448 gr. furent chauffés avec 1.5 gr. de potasse caustique et 12 c. c. d'eau pendant 6 heures à 100° C. Le liquide resta parfaitement incolore ; on recueillit 94 c. c. d'azote à 762 m. m. et 22°. Il se peut que la réaction ne fût pas encore terminée, mais en tout cas il ne s'est pas formé d'aldéhyde propylique, mais très probablement de l'aldéhyde formique décomposée par l'alcali.

La décomposition a donc été conforme à la règle que nous avons donnée, c'est à dire le groupe certainement lié à l'azote fournit l'aldéhyde.

Dans ce qui précède nous avons tâché de décrire brièvement les phénomènes curieux qui ont été d'abord remar-

---

[1]) **Nous avons chauffé aussi l'iso-diéthylenitramine et l'iso-éthyle-méthylenitramine sous pression ordinaire jusqu'à environ 100° sans qu'elles aient dégagé de gaz.**

Digitized by Google

qués par M. M. van Erp et Franchimont, il y a plus de deux ans (expériences inédites) chez les dérivés de la butylenitramine, puis par nous avec ceux de la méthyle — de l'éthyle — et de la propylenitramine, et pour lesquels nous n'avons pas encore trouvé d'explication suffisante.

La coloration par l'α-naphtylamine acétique seule, que présentent toujours les produits bruts, obtenus avec les dérivés argentiques, fait quelquefois mais non toujours défaut chez les isomères des nitramines neutres, quand ceux-ci ont été chauffés et distillés plusieurs fois, jusqu'à ce qu'ils ne se décomposent plus par cette opération. Il ne serait pas impossible, à ce qu'il nous semble, qu'elle dépende aussi du groupe alkyle lié à l'azote.

Dans les cas où ces isomères ne possèdent pas la propriété de se colorer par ce réactif ils sont aussi insensibles à l'addition du zinc, et diffèrent donc en cela essentiellement des nitramines acides et neutres qui, toutes les deux, ainsi que l'a trouvé M. Franchimont [1]), ne se colorent pas par l'α-naphtylamine seule en solution acétique, mais immédiatement par l'addition du zinc.

Comme nous l'avons déjà dit nous inclinons à croire que dans la préparation des isomères des nitramines neutres, au moyen des dérivés argentiques, il se forme, outre les isomères décrits, d'autres encore qui se décomposent par une chaleur modérée en azote, eau et aldéhydes. Les résultats obtenus dans la préparation de l'iso-propyleméthylenitramine semblent indiquer que, parmi ces nouveaux isomères, il y en a qui se décomposent déjà à la longue à la température ordinaire. Le noircissement de la seconde quantité du dérivé argentique, ajoutée dans l'espoir d'obtenir la solution éthérée tout à fait exempte d'iode, est peut-être causé par les aldéhydes produites dans la décomposition.

Quoique la formation d'une nouvelle classe d'isomères dans la réaction des iodures sur les dérivés argentiques

---

[1]) Ce Rec. T. XVI, p. 227.

Digitized by Google

nous semble très probable, nous sommes loin de croire que leur existence soit déjà démontrée. Nous espérons réussir à les isoler en continuant nos expériences avec un nouvel appareil, permettant de fractionner exactement dans le vide, sans appliquer de la chaleur; c'est à dire en tenant le ballon qui contient le produit à la température ordinaire ou plus basse, et en refroidissant le récipient régulièrement de plus en plus.

Nous avons quelque raison de croire qu'il s'agit ici de stéréoisomerie (syn et anti), mais nous nous abstenons pour le moment de raisonner sur les relations que ces nouveaux isomères, dont nous présumons l'existence, peuvent présenter avec les isomères connus des nitramines neutres, puisque nous attendons les résultats des recherches[1]) sur les dérivés alkyliques des acides dinitroalkyliques de Frankland, qui sont en train et qui doivent nous éclairer. Mais déjà on peut dire que, soit qu'on considère les isomères connus comme des composés diazoïques, ainsi que nous l'avons déjà fait provisoirement (ou azoxy, ce qui au fond revient au même), soit qu'on adopte pour les nitramines acides les formules nouvelles de M. Brühl, il ne sera pas très difficile de se rendre compte de leur formation simultanée.

---

[1]) De l'un de nous avec M. le Dr. H. van Rijn.

Juillet 1878.

Digitized by Google

287

L'action de l'acide sulfurique sur les nitramines aliphatiques et sur leurs isomères,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. UMBGROVE.

L'action d'un acide sulfurique de 2 p. 100 à 100° C. sur les nitramines acides a été mentionnée plusieurs fois depuis 1888. En 1894 elle a été examinée plus à fond par M. van Erp sur l'hexylenitramine ; elle fournit du protoxyde d'azote des hydrocarbures non saturés, des alcools et des éthers. Si elle est terminée, tout l'azote de la nitramine s'est dégagé sous forme de protoxyde.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur les nitramines neutres a été aussi depuis quelques années l'objet de recherches. Jusqu'ici on a pu seulement en dire, qu'elle ne donne lieu à aucun dégagement de gaz, et que la solution se comporte comme si elle contenait de l'acide nitrosulfurique ; p. e. si l'on ajoute de l'eau elle dégage immédiatement des vapeurs rouges et, si on a chassé celles-ci par la chaleur, le liquide contient, après saturation par un alcali, un corps qui réduit fortement la liqueur cupri-potassique, probablement une hydroxylamine ou une imine. Nous nous sommes servis souvent de cette réaction pour démontrer la présence de petites quantités des nitramines neutres, puisqu'il n'en faut qu'une ou deux gouttes, ainsi qu'il a été dit dans le mémoire précédant. C'est p. e. de cette manière aussi, que nous avons mis hors de doute la production des nitramines neutres dans la préparation de leurs isomères avec les dérivés argentiques. On redistillait pour cela les queues, jusqu'à ce qu'un obtînt un produit, ne dégageant plus de gaz avec l'acide sulfurique.

Digitized by Google

L'action de l'acide sulfurique sur les isomères des nitramines neutres a été mentionnée aussi quelques fois. Elle est très vive et, par la production instantanée d'un grand volume de gaz, elle donne lieu à une explosion. C'est par cette propriété que nous avons constaté leur présence p. e. avec les têtes de la distillation dans la préparation des nitramines neutres par les dérivés potassiques.

Nous avons tâché de modérer cette réaction en diluant l'acide sulfurique avec de l'eau, et nous avons trouvé qu'avec un acide de 35 à 40 p. 100 la réaction se passe tranquillement, quoiqu'encore assez rapidement à la température ordinaire ; tandis qu'un acide de cette force ne réagit par sur les vraies nitramines neutres.

Enfin nous avons constaté que l'acide sulfurique de 40 p. 100 réagit à la température ordinaire, mais très lentement, sur les nitramines acides et sur leurs dérivés métalliques, et fournit apparemment les mêmes produits que fournit un acide de 2 p. 100 à 100°.

Nous décrirons d'abord nos expériences pour en tirer ensuite quelques conclusions qui nous semblent assez intéressantes.

Action sur les nitramines acides et leurs dérivés métalliques.

a. Méthylenitramine. 0.3344 gr. et c. c. d'un acide sulfurique de 40 p. 100 furent introduits dans un petit appareil à dégagement de gaz, et abandonnés à la température ordinaire. Les gaz furent recueillis sur les mercure ; après une demi-heure environ le dégagement commença. Probablement la production commence plus tôt, mais l'acide doit être d'abord saturé de protoxyde d'azote et la pression du mercure vaincue avant que le dégagement se montre. L'action qui produisit le premier jour environ 25 c. c. se ralentit de plus en plus, et n'était pas encore terminée au bout d'une semaine.

Digitized by Google

On avait recueilli alors 94.4 c. c. à 766 m. m. et 15° C. Ce volume contenait l'air de l'appareil et du protoxyde d'azote qu'on a reconnu à ses propriétés et à sa solubilité dans l'eau. La quantité théorique qui peut être dégagée est de 103.4 c.c. à 766 m. m. et 15° C. Si l'on admet qu'environ 7 c.c. d'Az_2O restent dissous dans l'acide, ce qui ne s'écartera pas beaucoup de la réalité, et si l'on se rappelle que la réaction n'était pas encore terminée, on peut bien dire que tout l'azote se dégage sous forme de protoxyde. On n'a pu trouver aucune trace de gaz combustible.

b) Dérivé argentique. 0.8004 gr., correspondant environ à 0.3344 gr. de méthylenitramine, furent traités absolument de la même façon que la méthylenitramine libre. Les quantités de gaz qui s'en dégageaient dans les mêmes intervalles de temps furent comparées à celles qui se dégageaient de la méthylenitramine elle-même, et trouvées absolument les mêmes. Après une semaine on avait recueilli 93 c. c. à 752 m. m. et 13° C. Pendant les 6 jours suivants on en recueillit encore 5 c. c. En faisant entrer en ligne de compte la quantité qui reste dissoute dans l'acide, on ne sera pas loin de 103 c. c., quantité théorique.

c) Dérivé mercurique. 0.6650 gr. et 10 c. c. d'acide sulfurique de 40 p. 100 dégagèrent des gaz à la température ordinaire au bout d'une heure. Le dégagement continua régulièrement pendant deux jours, puis se ralentit, et après 5 jours on a recueilli 85 c. c. à 18° et 765 m. m., la théorie étant de 84.67 c. c. à 0° C. et 766 m. m.

d) Ethylenitramine. 0.250 gr. furent traités à la température ordinaire avec 9 c. c. d'acide. Après 70 heures on avait recueilli 53.5 c. c. de gaz à 753 m. m. et 13° C. Pendant les six jours suivants on en recueilli encore 14 c. c. à 760 m. m. et 13° C. Ce mélange contenait, outre l'air de l'appareil et le protoxyde d'azote, un gaz combustible. Ayant éloigné le protoxyde par dissolution dans l'eau, on l'obtint mélangé avec l'air. On avait aussi recueilli un volume de gaz un peu plus grand que celui du protoxyde d'azote, que

Digitized by Google

pourrait fournir la quantité employée d'éthylenitramine, à savoir 65.3 c. c. à 760 m. m. et 15° C.

e. Dérivé potassique. 0.7073 gr. furent traités de la même façon. Après une semaine on avait recueilli 92 c. c. à 760 m. m. et 15° C. et 50 c. c. à 754 m. m. et 15° C. Ici aussi les gaz recueillis occupent un volume plus grand que celui qui correspond au protoxyde d'azote ; et le mélange contient un gaz combustible.

f. Propylenitramine. 0.2948 gr. dans 9 c. c. d'acide sulfurique de 40 p. 100 à la température ordinaire ont fourni en 70 heures 70 c. c. à 758 m. m. et 13° C. Puis dans les 6 jours suivants encore 12 c. c. à 760 m. m. et 13° C. Le mélange contenait un gaz combustible, et son volume est plus grand que celui du protoxyde d'azote que peut fournir la propylenitramine, qui est de 66.6 c. c. à 15° et 760 m. m.

g. Butylenitramine. 0.3252 gr. avec 9 c. c. d'acide sulfurique de 40 p. 100 à la température ordinaire ont fourni en deux jours 48 c. c. 758 m. m. et 13° C. Pendant les six jours suivants on recueillit encore 33 c. c. à 760 m. m. et 13° C. Le volume est donc encore plus grand que celui du protoxyde d'azote auquel on pourrait s'attendre, 64.7 à 15° et 760 m. m., et les gaz contenaient un corps combustible. Le dégagement de gaz ne commençait qu'après une heure ; ce qu'on pourrait peut-être attribuer à la plus faible solubilité de la nitramine dans l'acide.

Action sur la propyléthylenitramine.

0.483 gr. de propyléthylenitramine et 10 c. c. d'acide sulfurique de 40 p. 100 ne dégageaient pas de gaz en 10 jours. La nitramine nageait en gouttes dans l'acide. En chauffant au bain-marie on ne constata aucun dégagement de gaz, la nitramine se dissolvait et par le refroidissement se sépara de nouveau. On versa le mélange dans un entonnoir à séparation, on recueillit les gouttes huileuses de la

Digitized by Google

nitramine, qu'on dissolva à chaud dans l'acide sulfurique concentré. En diluant la solution refroidie avec de l'eau il se dégageait des vapeurs rouges, et après l'élimination de celles-ci et la neutralisation de l'acide le liquide réduisait fortement la liqueur cupri-potassique. C'est la réaction de la nitramine neutre inattaquée par l'acide sulfurique de 40 p. 100.

Action sur les isomères des nitramines neutres.

a) Iso-éthyleméthylenitramine. 0.3074 gr. d'iso-éthyleméthylenitramine avec 9 c. c. d'acide sulfurique de 40 p. 100 dégageaient presque immédiatement à la température ordinaire des gaz. Après 24 heures on en avait recueilli sur le mercure 65.6 c. c. à 760 m. m. et 20° C. Le mélange se composait de protoxyde d'azote et de l'air de l'appareil, mais ne contenait pas de gaz combustible. En tenant compte de la solubilité du protoxyde d'azote dans l'acide, on peut bien admettre que tout l'azote se dégage sous forme de protoxyde ; la quantité théorique serait alors 70.3 c. c. à 15° C. et 760 m. m.

b) Iso-méthyléthylenitramine. 0.4624 gr. et 9 c. c. d'acide dégageaient immédiatement des gaz ; on en a recueilli 119 c. c. à 760 m. m. et 19° C. Ce mélange se composait non seulement de protoxyde d'azote et d'air, mais contenait aussi un gaz combustible, et son volume était plus grand que celui qu'exige le protoxyde d'azote de la quantité employée, qui serait de 106 c. c. à 19° et 760 m. m. L'acide fut refroidi et saturé avec de la soude, puis soumis à la distillation. Les premières gouttes qui passaient fournirent avec de l'iode et de la potasse l'iodoforme, et traitées à chaud avec une solution d'acide chromique die 12 p. 100 de l'acide carbonique ; elle se composaient donc très probablement d'alcool méthylique et éthylique. L'iso-éthyleméthylenitramine était préparée avec la méthylenitramine, et contient donc le groupe méthyle lié à l'azote ; tandis que l'iso-

Digitized by Google

méthyléthylenitramine était préparée au moyen de l'éthylenitramine et contient donc le groupe éthyle à l'azote. La première n'a pas fourni de gaz combustible, la seconde en a fourni. Un résultat analogue a été obtenu, ainsi qu'on l'aura remarqué, avec les nitramines acides ; la méthylenitramine est la seule qui n'ait pas donné de gaz combustible.

c. Iso-diéthylenitramine. 0.2992 gr. et 9 c. c. d'acide sulfurique de 40. p. 100 fournirent 58 c. c. à 12° et 756 m. m. Le mélange contenait un gaz combustible.

d. Iso-éthylepropylenitramine. 0.312 gr. et 9 c. c. d'acide sulfurique de 40 p. 100 ont dégagé 61 c. c. à 19° C. et 760 m. m. Le mélange contenait outre du protoxyde d'azote et de l'air un gaz combustible, et son volume est un peu plus grand que celui qu'exige la théorie, 56.3 c. c.

e. Iso-propyléthylenitramine. Ce corps obtenu avec l'éthylenitramine, tandis que le précédent est obtenu avec la propylenitramine, nous a servi à un examen plus détaillé.

0.4058 gr. et 9 c. c. d.acide sulfurique de 40 p. 100 nous ont fourni 78.2 c. c. à 15° C. et 760 m. m. d'un mélange de gaz contenant, outre le protoxyde d'azote et de l'air, un gaz combustible. Le liquide avait une odeur agréable, éthérique et en le distillant on recueillit quelques gouttes qui ne présentaient aucune réaction d'aldéhydes.

0.4985 gr. d'iso-propyléthylenitramine fournirent 21.2 c. c. à 15° et 760 m. m., 72.8 c. c. à 15° C. et 764 m.m., 1.8 c.c. à 13° C. et 766 m. m., donc en tout 95.8 c. c. contenant un peu de gaz combustible. Il est donc démontré que tout l'azote est dégagé sous forme de protoxyde.

0.5014 gr. fournirent 94.6 c. c. à 15° C. et 768 m. m. Le protoxyde d'azote fut éloigné par de l'eau et le résidu, contenant l'air et le gaz combustible, fut traité avec le brome qui en fit disparaître une petite quantité.

Ensuite 3.8225 gr. furent traités en huit parties, chaque partie avec 9 c. c. d'acide, et les gaz furent conduits dans le brome sous l'eau, puis recueillis sur l'eau. On n'obtint

Digitized by Google

aucune trace de gaz combustible. L'excès de brome fut enlevé par de la soude, et le liquide incolore, d'odeur douce et agréable qui restait, fut séparé et séché par le carbonate de potassium fondu. La quantité obtenue n'était pas suffisante pour des analyses. On a dû se contenter de la solidifier dans la glace et d'observer qu'elle se fondait à environ 5° C. Puis on en a déterminé selon la méthode de Siwoloboff [1]) le point d'ébullition qui fut trouvé à 132° C. Il ne reste donc aucun doute que le corps est le bibromure d'éthylène, et le gaz combustible par conséquent de l'éthylène. L'acide sulfurique fut refroidi, neutralisé par la soude, puis distillé à moitié. Ce qui avait passé fut saturé avec du carbonate de potassium, qui sépara immédiatement une couche huileuse qu'on a séchée par du sulfate de cuivre anhydre, et distillée au bain-marie en fractionnant.

Une petite partie passa entre 76° et 85°, une seconde entre 90° et 97° C., et même principalement à 97° C.

Le mélange se compose donc très probablement d'alcool propylique et d'un peu d'alcool éthylique.

f. Iso-propyleméthylenitramine. 0.3504 gr. ont fourni avec 9 c. c. d'acide sulfurique de 40 p. 100 à la température ordinaire 66 c. c. à 19° C. et 770 m. m. Ce mélange ne contenait pas de gaz combustible. L'iso-propyleméthylenitramine avait été obtenue avec la méthylenitramine, et contenait donc le groupe méthyle à l'azote.

Nous résumons les résultats de nos recherches ainsi qu'il suit :

1°. Les dérivés métalliques des nitramines aliphatiques acides, quels qu'ils soient, réagissent absolument de la même façon que les nitramines libres avec l'acide sulfurique de 40 p. 100. Nous n'avons observé aucune différence entre

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. T. XIX, p. 795.

Digitized by Google

les dérivés potassique, argentique et mercurique et les nitramines elles-mêmes, tandis que les nitramines neutres dans lesquelles l'atome d'hydrogène remplaçable est substitué par un alkyle, qui se trouve sans doute aussi à l'azote, ainsi qu'il a été démontré par la production d'hydrazine dans la réduction, ne sont pas attaquées. Nous en concluons que de tous les dérivés métalliques la nitramine acide est mise en liberté par l'acide sulfurique, et que l'atome d'hydrogène remplaçable des nitramines acides joue un rôle dans la réaction.

2°. Les isomères des nitramines neutres sont attaquées par l'acide sulfurique de 40 p. 100 à la température ordinaire, et beaucoup plus facilement que les nitramines acides. Nous en concluons qu'ils ont une autre structure que les nitramines acides. Il nous semble qu'on peut provisoirement encore le mieux interpréter ces faits, en adoptant pour les nitramines acides les formules qui sont déduites le plus simplement de leurs modes de formation, c'est à dire que l'hydrogène remplaçable est attaché à l'azote, et de même le métal et l'alkyle dans les dérivés métalliques et les nitramines neutres ; tandis que pour les isomères des nitramines neutres on pourrait prendre les formules dont nous nous sommes servis déjà provisoirement, c'est-à-dire $C_n H_{2n+1}, Az = \underset{\underset{O}{\|}}{Az} - O C_n H_{2n+1}$, qui les rapprochent des composés diazoïques auxquels ils ressemblent dans leur facile décomposition par l'acide sulfurique de 40 p. 100. On peut tout aussi bien se servir des formules auxquelles est arrivé dernièrement M. Brühl par ses recherches optiques, a savoir

$$C_n H_{2n+1} \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ Az - Az \\ \diagdown \quad \diagup \\ H \quad O \end{array} \text{ et } C_n H_{2n+1} \begin{array}{c} Az - Az - O C_n H_{2n+1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

La lenteur avec laquelle les nitramines acides sont atta-

Digitized by Google

quées par l'acide sulfurique de 40 p. 100 à la température ordinaire pourrait peut être s'expliquer, en admettant que sous l'influence de l'acide sulfurique l'atome d'hydrogène se détache de l'azote, et s'attache à l'oxygène en formant ainsi un corps de la même structure que les isomères des nitramines neutres, soit : $C_n H_{2n+1} Az = \underset{\underset{O}{\|}}{Az} - OH$,

vrai corps diazoïque se décomposant dès qu'il se forme, ou $C_n H_{2n+1} \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{Az - Az} - Az O H$ dont il faudrait admettre alors la facile décomposition.

3°. Les isomères des nitramines neutres se décomposent facilement par l'acide sulfurique de 40 p. 100 à la température ordinaire en $Az_2 O$ et en deux alcools, dont celui qui dérive de l'alkyle attaché à l'azote peut fournir en même temps un hydrocarbure non saturé, excepté quand c'est le groupe méthyle. Les nitramines acides ont fourni un résultat analogue ; toutes excepté la méthylenitramine ont fourni l'hydrocarbure en même temps que l'alcool.

Des faits de ce genre ne sont pas nouveaux dans les composés de l'azote. On les retrouve p. e. dans la décomposition des hydrates des tétralkylammoniums.

Juillet 1898.

Digitized by Google

296

Les efflorescences salines des murs,

PAR *M.* H. VAN ERP.

Bien des lecteurs de ce Recueil seront probablement d'avis, qu'il est superflu de les renseigner sur la composition des efflorescenses blanches et laineuses qu'on remarque parfois sur les murs bâtis avec du mortier et des briques, et qu'on désigne en Hollande sous le nom de „salpêtre mural". On sait généralement que ces formations salines ne recouvrent pas seulement les murs ; il y a plus d'un endroit sur notre globe où le sol est tellement imprégné de sel, qu'il est pour ainsi dire revêtu d'efflorescences.

Je me permets néanmoins de signaler, aussi succinctement que possible, à ceux que la question peut intéresser, le peu de renseignements que j'ai pu recueillir à ce sujet dans la littérature, et de leur rendre compte de l'analyse que j'ai faite de deux échantillons d'efflorescence murale.

Il est hors de doute que ces matières aient été généralement désignées sous le nom de „salpêtre", parce qu'on y a rencontré très souvent les éléments des nitrates ; l'expérience m'a prouvé qu'il arrive encore qu'on ignore, que les nitrates ne forment pas la principale substance dont elles se composent, et que dans bien des cas elles ne contiennent pas une trace d'azote.

L'efflorescence blanchâtre et laineuse qu'on peut aussi

Digitized by Google

recueillir sur les murs en Hollande est composée de sable et d'écailles de chaux, mélangés à du sulfate et à du carbonate de sodium, matières solubles dans l'eau ; les nitrates, les nitrites, les phosphates, le fer ne s'y trouvent qu'en très petite quantité.

Il est certain que ces formations salines ont été observées maintes fois, et que des recherches chimiques sur leur composition ont été faites longtemps avant la communication scientifique parue sur ce sujet en 1841. Car dans plusieurs vieux dictionnaires et traités de chimie du commencement de ce siècle il se trouve déjà mentionné, que le sulfate de soude forme quelquefois des efflorescenses sur les murs.

Kuhlmann [1]) nous apprend que les efflorescences murales solubles dans l'eau sont un mélange, composé en général et principalement de carbonate et de sulfate de sodium ; la présence du nitrate d'ammonium est d'ordinaire plus rare ; sur des murs de construction récente on peut parfois même trouver de l'hydrate et du carbonate de potasse.

Les substances qui composent ces sels proviennent d'après cet auteur des matériaux qui servent à la construction des édifices, tels que la chaux, le mortier, les plâtres, le stuc, les briques, etc., mais elles se rencontrent aussi dans la houille, qui a servi à la calcination de la pierre calcaire ; outre les efflorescences de sulfate ferreux provenant de pyrites, on trouve assez souvent sur la houille une masse blanche, composée de sulfate de sodium.

On peut comprendre maintenant comment la chaux carbonatée, provenant de l'acide carbonique atmosphérique et du mortier, avec les silicates alcalins des pierres peut faire naître des carbonates alcalins, tandis que les composés du soufre de la houille, dont ou se sert pour la calcination de la chaux, peuvent créer des sulfates.

Vogel [2]) trouva même dans la pierre calcaire non calcinée,

---

[1]) Comptes Rendus, 12, 1841, 332. Voir aussi Lieb. Ann. 38, 1 1, 42.
[2]) Journ. pract. Chem. 25, 1842, 230.

Digitized by Google

et aussi dans la chaux calcinée qui en provenait, les éléments des sulfates et des chlorures de potassium et de sodium.

Les résultats des recherches mentionnées dans ces deux mémoires n'ont rapport qu'à la qualité.

Ritthausen [1]) mentionne que les efflorescences d'un mur de ciment, formant l'enclos d'un espace humide et obscur, se composaient de $Na_2 C O_3 . 10 H_2 O$, mélangé d'environ 5 p. 100 de substances insolubles (chaux carbonatée, sable, etc.).

Pour terminer nous citerons encore Roemer (Kayser) [2]), Moser [3]), Haines [4]), Schapringer [5]), et Schickendantz [6]), qui nous renseignent sur la composition d'efflorescences trouvées à la surface de la terre, et qui se composaient de carbonate de sodium à l'état plus ou moins pur, mêlé parfois de chlorure de sodium et contenant une seule fois du sulfate de potassium.

Je vérifiai la composition de plusieurs échantillons d'efflorescences salines trouvées sur les murs, et je fus surpris de constater qu'un très petit nombre seulement contenait des nitrates ou des nitrites ; tout faisait supposer que des matières fécales s'étaient trouvées ou se trouvaient à proximité des caves d'où les échantillons provenaient. La plupart d'entre eux étaient non azotés, et se composaient de carbonate de soude et de sulfate de soude plus ou moins effleuri.

J'ai fait une analyse quantitative du plus pur de ces échantillons, et je trouvais après que la substance eût été séchée à une température de 120° jusqu'à ce que son poids demeurât constant :

insoluble dans l'eau	10.8	p. 100
$S O_4$	11.6	„
$C O_3$	40.5	„
Na	36.7	„

[1]) Journ. pract. Chem. 102, 1867, 375.
[2]) Jahrbuch für Mineralogie, 1850, 682.
[3]) Jahresbericht 1859, 812.
[4]) Pharm. Journ. Transact., [2], 5, 1863, 26.
[5]) Dingler 189, 1868, 495. [6]) Lieb. Ann. 155, 1870, 359.

Digitized by Google

d'où il faut conclure qu'elle contenait environ cinq fois plus de carbonate que de sulfate.

Monsieur le Docteur M. Greshoff, chimiste sous-directeur du Musée colonial à Harlem, a eu l'obligeance de m'offrir pour l'analyse un intéressant échantillon de formation saline ; l'analyse de cette substance, que je me permets de signaler, présentait un cas exceptionnel.

En arrachant une tapisserie en toile, qui recouvrait le mur de l'un des corridors de ce musée, on avait découvert une couche blanche et brillante d'efflorescence murale, formée d'aiguilles minces, de plusieurs centimètres de longueur, sous lesquelles apparaissaient des cristaux de plusieurs millimètres d'épaisseur, dont quelques-uns étaient recourbés en spirale.

La matière était entièrement exempte de nitrates et de nitrites, et se composait de sulfate de soude *chimiquement pur* avec dix molécules d'eau de cristallisation.

Je commençai par l'étudier sous le microscope, et je m'aperçus que la surface avait déjà commencé à s'effleurir à un léger degré (analyse 1) ; les analyses 2—4 de la substance furent faites après que celle-ci eût séjourné vingt-quatre heures dans une pièce humide et fraîche.

Voici les analyses :

1.	Substance	3.7432;	perte en eau à 170°	2.0809.
2.	„	2.7648;	„ „ „ „	1.5482.
3.	„	0.7465;	$BaSO_4$	0.5389.
4.	„	0.6667;	Na_2SO_4	0.2953.

De ces chiffres il résulte :

Calculé pour $Na_2SO_4 . 10 H_2O$:			Trouvé :	
H_2O	55.90	p. 100.	55.6 56.0	p. 100.
Na	14.28	„	14.3	„
SO_4	29.81	„	29.7	„

Harlem, le 15 Juillet 1898.

Digitized by Google

EXTRAITS.

Sur l'isomérie de l'acide malique [1]),

PAR *M.* J. H. ABERSON.

M. Aberson a fait une recherche sur l'acide malique, préparé la première fois par M. Braconnot [2]) de la joubarbe (Sempervivum tectorium). Les recherches des différents auteurs sur ce sujet avaient mené jusqu'ici à des résultats incertains et contradictoires. M. Braconnot conclut que l'acide est identique à celui, préparé du fruit du frêne sauvage; M. A. Mayer [3]), se fondant sur la différence entre les sels de calcium et le pouvoir rotatoire, croit que l'acide est un isomère de l'acide malique ordinaire. M. E. Schmidt [4]) a été amené à la même conclusion que M. Mayer. M. E. Aubert [5]), qui s'est occupé le dernier de ce sujet, conclut qui c'est l'acide malique ordinaire.

Ni M. Mayer, ni M. Schmidt n'ont éclairci le caractère de l'isomérie.

C'est à cause des résultats contradictoires et de la grande importance au point de vue botanique, que M. Aberson a entrepris ses recherches.

---

[1]) Verhandelingen der Koninklijke Akademie v. Wetensch. te Amsterdam. Dl. VI. No. 4.

[2]) Ann. de chim. et de phys. [2] 8, 249.

[3]) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 187[illegible], 298

[4]) Archiv f. Pharm. [3] 24, 545.

[5]) Revue générale de botanique 1890, 369.

Digitized by Google

Préparation de l'acide.

Pour préparer l'acide, on fait bouillir les Crassulacées (Bryophyllum calicinum donne le plus grand rendement) deux ou trois fois avec de l'eau. Après filtration et évaporation de la majeure partie de l'eau, l'acide est précipité par l'acétate de plomb en petit excès. Le sel de plomb est décomposé par l'acide sulfhydrique ; le sulfure de plomb est séparé par filtration et la solution de l'acide est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. En bouillant avec de l'alcool absolu, l'acide peut être séparé des pectines.

Pour purifier l'acide, obtenu de cette manière, sa solution aqueuse est mêlée d'un peu de lait de chaux ; l'acide oxalique est précipité et après filtration la solution est neutralisée par du lait de chaux ; le sel de calcium qui est soluble dans l'eau est précipité par de l'alcool. De la solution aqueuse de ce sel l'acide est de nouveau précipité par l'acétate de plomb ; ce sel est décomposé par l'acide sulfhydrique et la solution de l'acide pur est évaporée au bain-marie.

L'analyse de cet acide, séché à 110° C, donne les chiffres, calculés pour l'acide fumarique. En séchant, l'acide perd de l'eau, ainsi qu'il est décrit ci'dessous. Ensuite l'auteur a préparé les sels de calcium, de baryum, d'argent et de plomb ; l'analyse de ces sels donne les chiffres, exigés par la théorie pour les malates.

Pouvoir rotatoire de l'acide et de ses dérivés.

Le pouvoir rotatoire de l'acide n'étant pas déterminé par les auteurs nommés ci-dessus, M. Aberson s'est soigneusement occupé de ce point, et a démontré qu'il existe une grande différence entre la rotation spécifique des deux acides, l'acide malique ordinaire et celui du Bryophyllum.

Digitized by Google

La rotation spécifique de ce dernier acide s'est montrée $\alpha_D^{\circ} = + 9.8°$ dans une solution diluée (7.62 gr. sur 100 c. c.) à une temp. de 15° C. Evaporée dans le vide jusqu'à la double concentration environ, la rotation spécifique est la même. En évaporant ensuite sur le bain-marie on voit le pouvoir rotatoire diminuer et finalement le liquide devient lévogyre. En évaporant la solution dans le vide sur l'acide sulfurique, et en dissolvant le sirop restant dans l'acétone on observe une forte rotation à gauche.

Séché à 100° C. jusqu'à poids constant l'acide donne, après dissolution dans de l'acétone (4.8 gr. sur 45 cM.³),

$$\alpha_D = -39.5.$$

Il est évident que l'acide ne peut être identique à l'acide ordinaire, ni à celui de M. Bremer, pour lesquels M. M. Landolt, Guye et Bremer ont trouvé la rotation spécifique $\alpha_D = 5.8°$.

La transformation de l'acide en question en un composé lévogyre est très remarquable ; l'auteur fait mention du résultat analogue, obtenu par M. Wislicenus pour l'acide lactique, qui se transforme par l'évaporation de sa solution aqueuse en anhydride, polarisant à gauche. Sans doute c'est la même chose pour cet acide ; l'interprétation de la manière dont se fait la perte d'eau est donnée ci-dessous.

Les chiffres trouvés par l'analyse élémentaire du produit séché s'expliquent par la dite interprétation de la perte d'eau. Avant de poursuivre ses recherches, l'auteur a cru indispensable de déterminer le poids moléculaire de l'acide, afin de choisir entre les deux formules possibles, c. à d. $C_4 H_6 O_5$ ou $C_3 H_{10} O_{10}$, la dernière formule n'étant pas exclue, comme il résulte de qui sera mentionné plus loin.

Par la méthode cryoscopique M. Aberson trouva comme poids moléculaire 139, 146, 148.

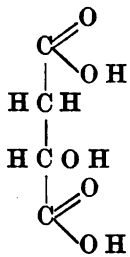
En déterminant la conductibilité électrolytique du sel

Digitized by Google

neutre de soude, M. E. Cohen à Amsterdam a trouvé que l'acide est bibasique.

Par la réduction par l'acide jodhydrique, il se forme de l'acide succinique.

De toutes ces recherches décrites, M. Aberson conclut que l'acide ne peut être autre que l'acide malique:



non identique à celui du fruit du frêne sauvage, ni à celui de M. Bremer.

L'auteur n'a pas réussi à transformer l'acide dans le composé inactif.

La diamide de l'acide a été préparée par l'action de l'ammoniaque sur l'éther méthylique en solution alcoolique.

En éthérifiant l'acide, séché à 100° C. jusqu'à poids constant, on obtient un éther diéthylique de la formule: $C_8 H_6 O_8 (C_2 H_5)_2$, c'est à dire l'éther d'un acide $C_8 H_8 O_8$, formé de l'acide malique par la perte de deux mol. d'eau (la formule de ce composé est discutée plus loin dans la partie théorique):

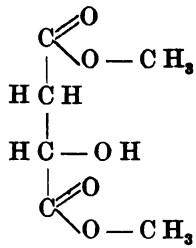
$$2\ C_4 H_6 O_5 - 2\ H_2 O \quad C_8 H_8 O_8.$$

L'éther montre à peu près le même pouvoir rotatoire que l'acide anhydre lui-même. Par la saponification de l'éther, l'acide malique est formé de nouveau, comme le démontre l'analyse du sel de plomb précipité après la saponification.

Quant à l'éther méthylique, l'auteur a trouvé, en faisant agir sur l'acide séché l'alcool méthylique absolu et l'acide chlorhydrique sec, deux éthers:

Digitized by Google

1°. l'éther de l'acide malique :



distillant à 192° C. sous une pression de 25 m. m. ;

2°. l'éther de l'acide $C_8 H_8 O_8$ (comme il l'avait trouvé pour l'éther éthylique), distillant à 210° C. sous la même pression. Ce dernier se solidifie bientôt et se présente après la recristallisation en de longues aiguilles, point de fusion 102° C.

L'analyse et la détermination du poids moléculaire de ces deux corps s'accordent avec les formules données. L'éther N°. 2 ne contient ni groupes cétone, ni groupes O H ; la saponification pourtant mène à l'acide malique, comme l'auteur a pu le démontrer par l'analyse du sel d'argent précipité après la saponification.

En faisant agir de l'eau chaude sur le même éther, et en ayant soin de neutraliser par de petites quantités de K O H l'acide formé, l'auteur a obtenu un deuxième acide (sous forme des sels d'argent et de plomb), dérivé de l'acide malique. Il a isolé les sels $C_8 H_7 O_9 Ag_3$ et $(C_8 H_7 O_9)_2 Pb_3$, sels d'un acide tribasique, se formant par la perte d'une mol. d'eau au lieu de deux :

$$2\ C_4\ H_6\ O_5 - H_2\ O = C_8\ H_{10}\ O_9.$$

En distillant, l'acide malique préparé par l'auteur passe sans être décomposé (ou plutôt sous forme de son anhydride $C_8 H_8 O_8$), ne donnant que des traces des acides fumarique et maléique, un peu d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'aldéhyde ; l'acide malique ordinaire ne donne que les acides fumarique (80 p. 100) et maléique (20 p. 100).

En résumant l'auteur compare les propriétés de l'acide malique ordinaire et de l'acide malique obtenu des Crassulacées.

Digitized by Google

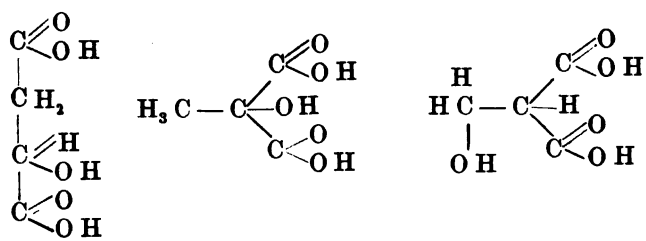
Acide malique ordinaire.	Acide des crassulacées.
1. Cristallisable.	1. Non cristallisable.
2. Un sel acide de calcium est obtenu facilement en octaèdres rhombiques.	2. On obtient très difficilement le cel acide de calcium en octaèdres du système régulier.
3. Le sel acide d'ammonium est obtenu facilement.	3. Ne donne pas de sel d'ammonium.
4. Par l'éthérification résulte l'éther de l'acide fumarique.	4. En éthérifiant on obtient deux éthers, celui de l'acide malique et celui de l'acide $C_6 H_8 O_3$.
5. Le plan de polarisation est dévié à gauche par la solution diluée; en évaporant et en dissolvant dans de l'acétone, la rotation ne se modifie pas. Le plupart des sels donne une rotation à droite.	5. En solution diluée la rotation est à droite; après l'évaporation la solution acétonique montre une rotation à gauche, comme c'est aussi le cas pour les solutions des sels.
6. Des anhydrides ne sont pas formés.	6. Il se forme deux anhydrides, comme c'est le cas pour l'acide lactique.
7. Par la distillation les acides fumarique et maléique sont formés, sans autres produits.	7. Il se forme une très petite quantité d'acide fumarique et maléique; la plus grande partie passe sans se décomposer. On trouve CO_2, CO et $CH_3C{<}^{O}_{H}$

8. Les deux acides sont transformés en acide succinique par la réduction avec l'acide jodhydrique.

Partie théorique.

Les formules suivantes sont possibles pour l'acide $C_4 H_6 O_5$:

1°. 2°. 3°.



Digitized by Google

Les numéros 2 et 3, qui ne contiennent pas un atome de carbone asymétrique, ne peuvent être admis. Comme on le sait, nous avons pour l'acide malique trois isomères :

1⁰. l'acide lévogyre ;

2⁰. l'acide dextrogyre, obtenu par M. Bremer par dédoublement du n⁰. 3 ;

3⁰. l'acide inactif.

Ces isomères sont conformes à la théorie stéréochimique de M. v. 't Hoff et Le Bel. M. M. v. 't Hoff et Wislicenus admettent que, dans une molécule contenant deux atomes de carbone simplement liés, les deux tétraèdres du carbone peuvent tourner librement autour de l'axe, qui relie les deux carbones.

En second lieu ces auteurs supposent une action des groupes (ou atomes), fixés à l'un des deux carbones, sur ceux fixés à l'autre.

Quant à la première de ces deux conceptions, il y a différents auteurs qui doutent de la justesse de cette hypothèse, p. e. Victor Meijer, M. M. A. Baeyer, Auwers et plusieurs autres. C'est l'acide malique qui, pour les défenseurs de la libre rotation, a servi d'appui pour leur théorie. M. Aberson rejette l'hypothèse de la rotation libre.

La fig. I (voir page suivante) présente la configuration privilégiée de la molécule de l'acide malique, „die bevorzugte Configuration", comme le dit M. Wislicenus, à cause de la proximité de O H et H, ce qui explique la formation de l'acide fumarique en chauffant l'acide malique.

Fig. II présente la configuration moins privilégiée ; il se forme immédiatement de l'anhydride de l'acide maléique.

Quelle configuration doit être admise pour l'acide malique des Crassulacées, qui ne donne par l'échauffement ni de l'acide fumarique, ni de l'acide maléique ? La réponse à cette question a été donnée par l'auteur dans la fig. III.

En adoptant cette formule, le groupe O H ne peut se

Digitized by Google

détacher en forme de H_2O, ce qui explique la possibilité de distiller l'acide sans décomposition. Quant aux petites quantités trouvées des acides fumarique et maléique, on

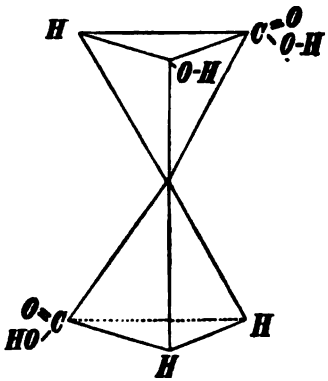


Fig. I.

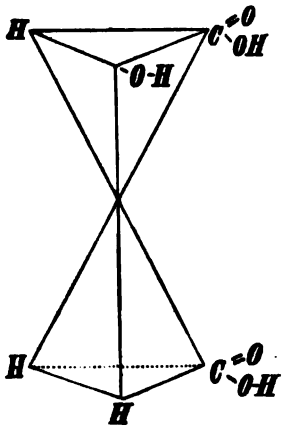


Fig. II.

peut se figurer leur formation par la formation préalable d'une petite quantité d'acide malique normal. Peut-être aussi l'acide, employé pour la distillation, a contenu des traces de l'acide malique ordinaire.

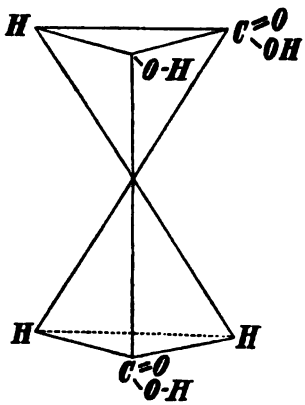
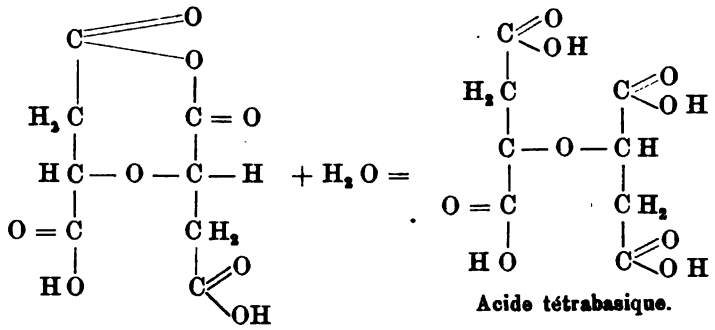


Fig. III.

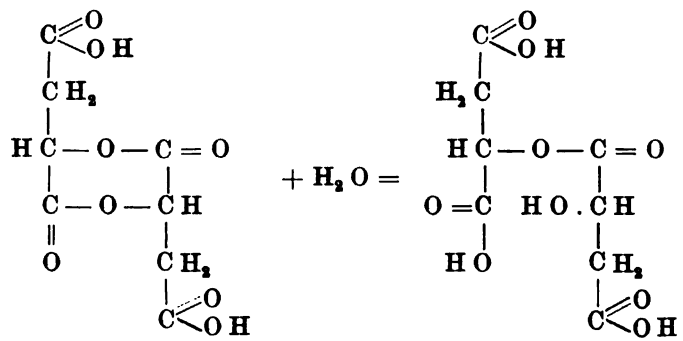
Comme il a été dit, il se forme, en chauffant l'acide, un anhydride, qui cependant n'est pas un composé non saturé; deux mol. de l'acide perdent 2 mol. d'eau, en donnant un composé, qui a encore des propriétés acides. On ne peut admettre la formation d'une liaison par élimination d'une molécule d'eau, fournie par les deux groupes O H alcooliques, l'acide anhydre étant saponifié très facilement ; en second lieu, on pourrait s'attendre dans ce cas, en saponifiant la liaison des deux groupes $-C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown O\,H\end{smallmatrix}$, à un acide tétrabasique :

Digitized by Google



Acide tétrabasique.

Ainsi qu'il a été dit auparavant, M. Aberson a préparé de l'anhydride un acide tribasique (sous forme de sel d'argent), ce qui s'explique en admettant pour l'acide anhydre $C_8 H_8 O_8$ la formule donnée ci-dessous. Par la saponification partielle on obtient l'acide tribasique :



(Acide bibasique $C_8 H_8 O_6$, dont l'auteur a préparé le sel d'argent, les éthers méthylique et éthylique. Pouvoir rotatoire — 39.5° v. page 303).

(Acide tribasique dont l'auteur a préparé le sel d'argent, v. pag. 304).

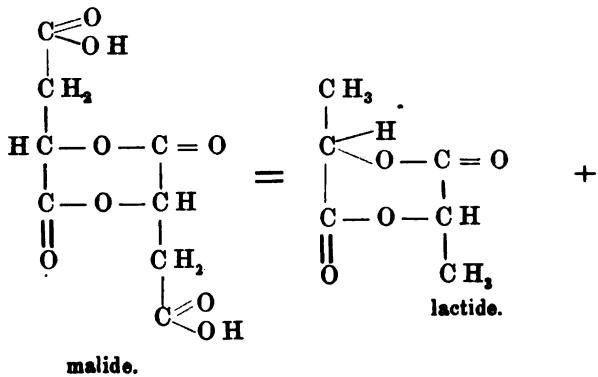
Il est évident, qu'il y a une grande ressemblance entre l'acide décrit et l'acide (d) lactique :

Digitized by Google

Acide malique.	Acide lactique.
Dextrogyre. **En évaporant la solution il se forme un anhydride lévogyre. En chauffant il se forme la „malide". Les sels dévient à gauche.**	**Dextrogyre.** **En évaporant la solution, il se forme un anhydride lévogyre. En chauffant il se forme la lactide. Les sels dévient à gauche.**

En éthérifiant la malide on obtient deux éthers ; l'éther de l'acide malique et celui de l'acide anhydre, de la malide elle-même. La saponification partielle de la malide par l'eau formée pendant l'éthérification est la cause de la formation du premier composé.

Quant à la formation de CO_2, CO et $CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, en distillant l'acide, l'auteur donne l'explication suivante :



$$2\,CO_2 = 2\,CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + 2\,CO + 2\,CO_2.$$

Une petite quantité de la malide se décompose en CO_2 et en lactide, ce dernier composé donnant, à une température plus élevée, CO et $CH_3.C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$.

Toutes les observations faites, au cours de ses recherches,

Digitized by Google

l'auteur les a élucidées en adoptant pour son acide la structure de la fig. III.

En résumant M. Aberson conclut :

L'acide malique peut se présenter sous trois formes stéréo-isomères ; aujourd'hui on en connaît deux, c'est à dire, l'acide du fruit du frêne sauvage (fig. I) et celui des crassulacées (fig. III). On n'a pas encore réussi à isoler le troisième, qui se forme peut-être par l'échauffement de l'acide malique ordinaire, en perdant immédiatement de l'eau pour former l'acide maléique (anhydride).

S. H.

L'équilibre dans le système $HgO - SO_3 - H_2O$,

PAR *M.* C. HOITSEMA [1]).

Les conditions de l'équilibre dans ce système ont déjà été le sujet des recherches de M. Ditte [2]) et de celles de M. Le Chatelier [3]).

Les solutions de Ditte avaient la température de 12°, celles de Le Chatelier les températures de 15°, 50° et 100°. Les résultats de ces recherches ainsi que ceux de l'auteur lui-même sont représentés par la méthode graphique dans la figure 1 (p. 312).

Comme ni les expériences de M. Ditte, ni celles de M. Le Chatelier n'avaient donné la lumière désirée, M. Hoitsema résolut d'entreprendre un nouvel examen aussi étendu que possible, jusqu'à ce que se soient formé les équilibres avec toutes les combinaisons solides, qui peuvent naître par la réaction. Quant aux températures, il se borna à celles de 25° et de 50°. Le système $HgO - SO_3 - H_2O$ donne quatre phases solides, $HgSO_4$, $HgSO_4 . H_2O$, $3HgO . 2SO_3 . 2H_2O$ et $3HgO . SO_3$, dont les formes

---

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie, XVII 651.

[2]) Ann. de l'Ecole sup. II 5, 83 (1876)

[3]) Comptes Rendus 100, 739 (1885).

Digitized by Google

cristallines ont été déterminées par M. Schroeder van der Kolk.

a. $Hg S O_4$ se trouve dans le commerce. Les cristaux sont du système rhombique.

b. $3 Hg O . S O_3$ se précipite d'une solution, qui contient beaucoup de $Hg O$, par l'addition d'eau. Cette combinaison, de couleur jaune, est connue depuis longtemps comme le „Turpethum minerale."

c. L'hydrate $Hg S O_4 . H_2 O$ se forme en déshydratant, dans un dessiccateur sur de l'acide sulfurique à la température ambiante, des solutions contenant du $Hg O$ et du $S O_3$, dont la concentration varie entre des limites déterminées. Les cristaux incolores sont du système rhombique.

d. $3 Hg O . 2 S O_3 . 2 H_2 O$, découvert par M. C. Hensgen [1]). La forme de la courbe de solubilité, qui résume les résultats de M. Hoitsema, montre évidemment la formation d'une combinaison entre le turpethum et $Hg S O_4 . H_2 O$. Elle prend de même naissance quand on déshydrate avec précaution à la température ambiante des solutions de $Hg O . S O_3$ et $H_2 O$ entre certaines limites de concentration. Les cristaux incolores et durs ont la forme de lamelles du système monoclinique.

Pour l'étude de l'équilibre M. Hoitsema se servit d'abord des combinaisons solides $Hg O$, $3 Hg O . S O_3$ et $Hg S O_4$ et d'acides de différentes concentrations. Plus tard il employa aussi des combinaisons intermédiaires, soit seules ou mêlées avec celles qui sont sus-nommées. Dans ce cas la concentration de l'acide fut choisie telle que l'une ou l'autre combinaison solide pût exister à côté. Les substances sont mises dans des bouteilles fermées à bouchons de caoutchouc, ou par des lames de verre rôdées quand l'acide est concentré. Quatre de ces bouteilles sont fixées dans une étuve d'eau de

---

[1]) **Verslagen en Mededeelingen d. Kon. Akad. v. Wetensch. afd. Natuurk. 8, 384 (1891).**

Digitized by Google

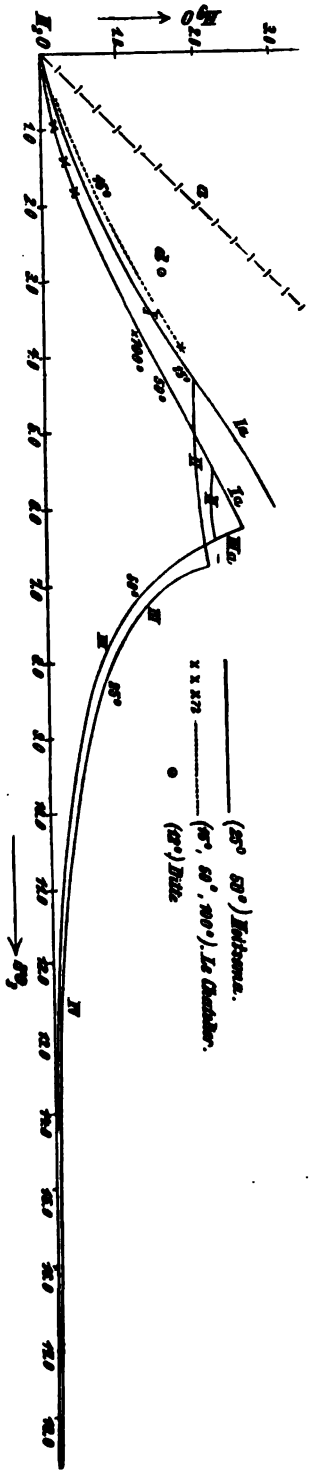


Fig. 1.

± 80 litres à axe tournant. La température peut être fixée à $^1/_{10}$ degré près. Généralement il suffit de faire tourner les bouteilles pendant trois heures, pour mettre fin aux changements possibles dans la phase solide. Seulement dans le cas de 3 Hg O . S O_3, en contact avec une phase fluide, ce temps ne suffit pas pour le transformer totalement en un autre sel. Une petite quantité de turpethum jaune reste toujours inattaqué.

Les substances blanches solides, formées par la décomposition, furent recherchées microscopiquement. Après la déposition des corps solides, de petites portions de la solution limpide de toutes les bouteilles furent prises avec une pipette, chauffée à la température de l'étuve, pesées dans de petites bouteilles et analysées.

Deux isothermes sont construits à 25° et à 50°. Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants. Les quantités des substances en réaction sont données par le nombre des molécules. Une représentation graphique de la composition des phases fluides est donnée par la fig. 1.

Digitized by Google

Temp. = 25°. Tableau 1.

Phase fluide			Phase solide	Phase fluide			Phase solide
H_2O	SO_3	HgO		H_2O	SO_3	HgO	
98.5	1.24	0.33	$3\,HgO.SO_3$	91.4	7.27	1.32	$HgO.SO_3.H_2O$
96.6	2.46	0.91	»	91.4	7.32	1.25	»
96.6	2.48	0.90	»	91.4	7.49	1.06	»
96.6	2.49	0.91	»	91.3	7.67	1.01	»
96.6	2.49	0.92	»	91.3	7.84	0.89	$HgO.SO_3H_2O$ et
95.8	3.04	1.17	»	91.0	8.36	0.69	$HgO\,SO_3$
95.8	3.07	1.16	»	90.9	8.54	0.60	»
94.4	3.93	1.65	»	90.8	8.59	0.65	»
93.9	4.24	1.85	$3\,HgO.SO_3$ et	90.6	8.78	0.62	»
94.4	4.52	2.12	$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$	90.5	8.95	0.53	»
93.4	4.65	1.94	$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$	90.5	9.01	0.49	$HgO.SO_3$
93.3	4.79	1.95	»	90.1	9.46	0.44	»
*92.9	4.81	2.29	$3\,HgO.SO_3$	89.6	10.2	0.27	»
92.9	5.11	1.98	$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$	89.4	10.4	0.24	»
*92.3	5.20	2.54	$3\,HgO.SO_3$	89.2	10.6	0.22	»
92.3	5.58	2.09	$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$	88.7	11.2	0.12	»
92.3	5.59	2.10	»	88.3	11.6	0.12	»
92.2	5.75	2.03	»	87.6	12.2	0.10	»
92.3	5.77	2.00	»	86.6	13.3	0.07	»
92.1	5.81	2.08	»	83.1	16.9	0.01	»
*91.9	5.97	2.90	$3\,HgO.SO_3$	82.7	17.3	0.03	»
91.9	6.15	2.05	$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$	82.4	17.6	Traces	»
91.8	6.21	1.98	»	82.3	17.7	»	»
91.7	6.22	2.05	»	82.2	17.8	»	»
91.4	6.50	2.07	»	78.3	21.7	»	»
91.3	6.54	2.13	»	77.1	22.9	»	»
91.2	6.77	2.02	$HgO.SO_3.H_2O$	75.8	24.2	»	»
91.4	6.83	1.74	»	72.2	27.8	»	»
91.3	6.86	1.86	»	52.1	47.9	»	»
91.2	6.88	1.89	»	40.5	59.5	»	»
91.3	6.90	1.80	»	39.2	60.7	»	»
91.6	6.94	1.46	»				

Les valeurs pourvues de * se rapportent à un équilibre instable.

Digitized by Google

Temp. = 50°. Tableau 2.

Phase fluide			Phase solide	Phase fluide			Phase solide
H_2O	SO_3	HgO		H_2O	SO_3	HgO	
98.9	0.96	0.17	$3\,HgO\,.\,SO_3$	91.4	6.46	2.16	$HgO\,.\,SO_3$
96.0	3.05	0.93	»	91.6	6.68	1.78	»
93.2	4.92	1.90	»	91.6	6.69	1.75	»
92.8	5.10	2.09	»	91.6	6.91	1.51	»
92.8	5.16	2.06	»	91.7	6.99	1.34	»
92.5	5.34	2.12	»	91.1	8.32	0.57	»
92.2	5.57	2.20	$3\,HgO\,.\,SO_3$ et	90.5	9.11	0.41	»
			$3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$	90.5	9.11	0.40	»
92.1	5.75	2.11	$3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$	89.6	10.2	0.23	»
92.0	5.80	2.16	»	86.7	13.2	0.06	»
*91.2	6.27	2.56	$3\,HgO\,.\,SO_3$ et	31.6	68.4	0.03	»
			$HgO\,.\,SO_3$				»
91.5	6.34	2.19	$3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$				»
			et $HgO\,.\,SO_3$				»
*91.3	6.37	2.30	$HgO\,.\,SO_3$				»

Les valeurs pourvues de * se rapportent à un équilibre instable.

Discussion des résultats.

2. Isotherme de 25°.

La courbe I passe par l'origine O, ce qui signifie que la solubilité de Hg O dans l'eau est minime. Avec les solutions de turpethum dans l'eau, c'est la même chose. Le point qui représente les solutions saturées de cette substance coïncide avec l'origine.

La solubilité de $3\,Hg\,O\,.\,S\,O_3$ augmente toujours par l'addition d'acide sulfurique, jusqu'à la quantité de 4.3 mol. $S\,O_3$ sur 93.7 mol. $H_2\,O$, comme on le voit dans la courbe I,

Digitized by Google

qui monte jusqu'à ce point, où se trouve le point d'intersection avec la courbe II, qui représente la solubilité de $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$. A ce point d'intersection cette substance peut exister à côté de turpethum ; ici se trouve l'équilibre de trois composants en quatre phases, il est donc totalement hétérogène.

Dans certains cas la courbe I peut surpasser le point d'intersection avec la courbe II, et se prolonger par la branche I*a*, qui correspond à des conditions labiles avec du turpethum comme phase solide.

La courbe II a comme phase solide $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$, toujours avec une trace de turpethum. Quand on verse sur le turpethum dans l'eau, à la température ambiante, peu à peu de l'acide sulfurique, on atteint la condition, dans laquelle la couleur jaune commence à changer en couleur blanche. Dans cette réaction de courte durée la combinaison intermédiaire fait défaut, et il ne se trouve que $HgSO_4\,.\,H_2O$ dans la solution. Probablement la réaction suit d'abord la courbe I*a* et passe sur la branche III. La courbe II montre que la solution de HgO augmente très peu. Quand on fait évaporer une partie de l'eau des solutions de $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$, on obtient des cristaux de cette substance.

Les courbes III et IV représentent les solutions qui sont accompagnées de $HgSO_4\,.\,H_2O$ et de $HgSO_4$ comme phases solides. La lente transition de l'une à l'autre est accidentelle. Le point d'intersection doit être dans le voisinage de 90.9 H_2O, 8.1 SO_3, 0.6 HgO. Au point d'intersection de II et III coëxistent les phases solides $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$ et $HgSO_4\,.\,H_2O$, à celui de III et IV $HgSO_4\,.\,H_2O$ et $HgSO_4$.

Les figures 2 et 3 expliquent ce qui arrivera par un changement de concentration des solutions, p. e. par une déshydratation.

La figure 3 montre l'isotherme de 25° et les coordonnées des phases solides dans le triangle des coordonnées :

Digitized by Google

$A = 3\,Hg\,O\,.\,S\,O_3$, $B = 3\,Hg\,O\,.\,2\,S\,O_3\,.\,2\,H_2\,O$,
$C = Hg\,S\,O_4\,.\,H_2\,O$, $D = Hg\,S\,O_4$.

On voit dans la fig. 2 que la composition de la solution

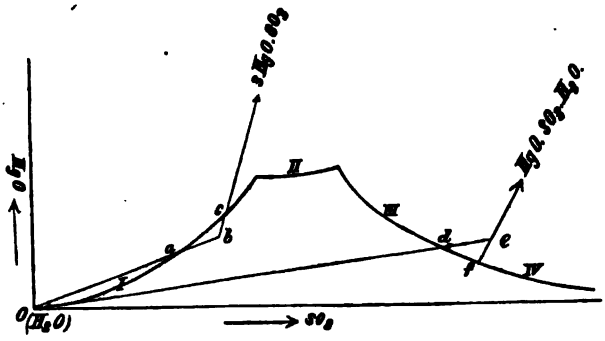


Fig. 2.

a par déshydratation arriverait à *b*; comme pourtant elle doit suivre l'isotherme, elle arrive, en dissolvant 3 Hg O . S O_3,

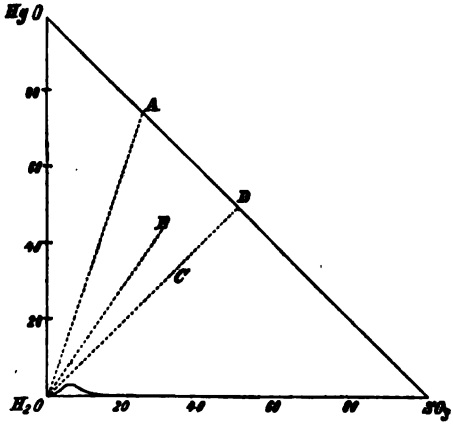


Fig. 3.

en *e*. Le point *c* est le point d'intersection de l'isotherme avec la ligne menée de *b* à A (fig. 3). La déshydratation donc a causé une plus forte dissolution de turpethum.

Digitized by Google

Les choses se passent tout autrement sur les branches II, III et IV, qui ont la même situation relative à O et les points B, C ou D (fig. 3) des phases solides ci-existantes. Quand on réunit O avec un point de ces branches, l'allongement de cette ligne droite arrive au même côté de la branche que le point de la phase solide qui en fait partie. C'est pourquoi la solution *d* arrivant à *e* par déshydratation, par déposition de la phase solide C pourra atteindre *f*. Dans ce cas (les branches II, III, IV) on peut donc provoquer une cristallisation par déshydratation.

2. Isotherme de 50°.

Cet isotherme est composé de trois branches, qui représentent des solutions coexistantes avec des phases solides, la branche I avec le turpethum, II avec $3\ HgO . 2\ SO_3 . 2\ H_2O$, III avec $HgSO_4$. La combinaison intermédiaire $HgSO_4 . H_2O$ ne se présente pas à côté de solutions à 50°. Il faut que le point d'intersection de III et IV (25°) soit déplacé à gauche par l'élévation de la température, de sorte qu'à 50° la courbe de $HgSO_4 . H_2O$ soit totalement entourée de celle de $HgSO_4$ et soit devenue labile.

Les observations de Le Chatelier faites à 50° concordent très bien avec celles de M. Hoitsema ; les points qui les représentent se trouvent sur la branche I.

Au point d'intersection des branches I et II se trouve la solution $92.2\ H_2O \approx 5.6\ SO_3 \approx 2.2\ HgO$; à celui des branches III et IV la solution $91.5\ H_2O \approx 6.4\ SO_3 \approx 2.1\ HgO$. Elles sont les seules qui à 50° forment un équilibre totalement hétérogène. Les phases solides sont dans le premier cas le turpethum et $3\ HgO . 2\ SO_3 . 2\ H_2O$, dans le second cas $3\ HgO . 2\ SO_3 . 2\ H_2 + HgSO_4$.

A 50° les branches I et III peuvent se prolonger par I*a* et III*a* dans des conditions indéterminées. Dans le point d'intersection la solution a la composition $91.2\ H_2O \approx 6.3\ SO_3 \approx 2.5\ HgO$ avec les phases solides le turpethum et $HgSO_4$.

Digitized by Google

3. L'influence de la température sur les systèmes.

Si l'on compare la position des isothermes de 25° et 50° (fig. 2) avec les points des phases solides dans la fig. 3, on voit que le turpethum et $HgSO_4$, par échauffement des solutions avec lesquelles ils peuvent coexister, doivent se déposer. Les observations de Le Chatelier, avec des solutions de turpethum à 100°, montrent que l'élévation ultérieure de la température fait continuer la déposition. Ceci est d'accord avec l'observation de Le Chatelier [1]), que la solution de turpethum dans l'acide sulfurique dilué dégage de la chaleur, et que ce phénomène change peu avec la concentration de l'acide. Les recherches plus récentes de Varet [2]) donnent le même résultat.

Contrairement à ce qui se passe avec les solutions précédentes, la fig. 1 montre que la substance $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$, quand elle n'est pas décomposée par l'eau, se dissout en plus grande quantité par l'échauffement. La solution la plus concentrée, préparée par Ditte à 12° (*d* fig. 1), se trouve en équilibre avec deux phases solides (le turpethum et $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$). La figure fait voir que la branche II à 12° doit se trouver au-dessus de celle à 25°. Il s'ensuit que la chaleur de solution de $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$ doit être négative. Comme cette branche se raccourcit de plus en plus par l'augmentation de la température, il est possible qu'elle disparaisse au-dessus de 50°, et que le turpethum et $HgSO_4$ puissent seulement exister comme phases solides.

4. Réactions entre les phases solides et des solutions d'acide sulfurique.

Dans la fig. 4 on voit l'isotherme de 25°. Par les points *a*, *b* et *c* sont menées des lignes droites aux points A, B

---

[1]) Compt. rend. **98**, 675 (1884).

[2]) l. c. **119**, 684 (1894).

Digitized by Google

C et D, qui représentent les combinaisons solides comme dans la fig. 3. A et B peuvent être en équilibre avec la solution *a*, B et C avec *b*, C et D avec *c*. La ligne qui passe par A et *a* coupe l'axe SO_3 en *e*. L'acide sulfurique dont la concentration est entre les limites, représentées par les points O et *e*, peut dissoudre la substance solide A et donner une solution concentrée représentée par la courbe O*a*. Quand on réunit B avec *a* et *b*, C avec *b* et *c*, D avec *c* par des lignes droites, qui coupent l'axe SO_3, dans les points *d*, *f*, *g*, *h* et *k*, on verra que l'acide dont la concentration

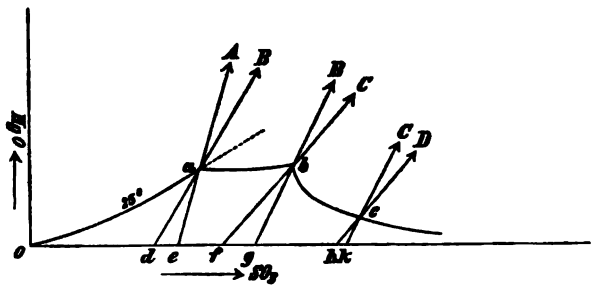


Fig. 4.

est entre *g* et *g* peut former avec la combinaison B une des solutions *a b*; l'acide entre *f* et *k* avec la combinaison C une des solutions *b c*; un acide à droite de *h* avec la combinaison D des solutions représentées par la partie de la courbe à droite de *c*. Il s'ensuit qu'il pourra se former sans décomposition une solution dans un acide

autant de A que de B entre *d* et *e*
„ „ B „ „ C „ *f* et *g*
„ „ C „ „ D „ *g* et *k*

5. Les phases solides et l'eau.

On sait que $HgSO_4$ ne se dissout pas à la température ordinaire sans décomposition dans l'eau. Ceci s'explique clairement par la fig. 1. Si la dissolution de $HgSO_4$ dans l'eau s'accomplissait sans décomposition, la solution contien-

Digitized by Google

drait autant de groupes de HgO que de SO_3 et la ligne *a* (fig. 1), menée de l'origine au point D (fig. 3), représenterait ces solutions. La ligne *a* est dans ce cas la bissectrice de l'angle entre les axes. Elles ne coupe pas la branche IV, qui représente la solution avec laquelle $HgSO_4$ coexiste comme phase solide. Pour les autres combinaisons solides on peut voir la même chose dans la figure, quand on réunit encore l'origine avec les points qui représentent ces phases solides.

Il est facile de déterminer par des constructions graphiques convenables, quels phénomènes se rencontront, quand on ajoute de l'eau à $HgSO_4$ ou à d'autres phases solides.

Dans le dernier paragraphe l'auteur explique l'action décomposante de l'eau, par laquelle se déposent des sels basiques ou acides. La petite solubilité dans l'eau de plusieurs oxydes basiques occasionne, quand on dissout les sels correspondants, la déposition d'une combinaison à quantité inférieure d'acide que le sel normal. Le cas contraire se rencontre aussi, c'est à dire la déposition d'une combinaison qui contient une plus petite quantité de base, de sorte que la solution doit contenir de la base libre.

La dissolution de $HgSO_4$ dans l'eau est accompagnée d'une déposition de combinaisons basiques. Quand on verse sur ce sel une grande quantité d'eau, une partie, si petite qu'elle soit, se dissout sans décomposition, se séparant partiellement en ions. Immédiatement l'action hydrolytique de l'eau commence, des ions Hg et OH s'unissent, mais combinés ils ne peuvent exister dans la solution qu'en minime quantité ; des ions SO_4 et H restent à l'état d'ions dans une solution très diluée. La base elle-même ne se déposera pas, mais des groupes SO_3 sont entraînés, de sorte que $3\,HgO\,.\,SO_3$ est précipité.

Digitized by Google

Quand on dissout $HgSO_4$ dans une petite quantité d'eau, il se dépose une substance un peu plus soluble ($3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$). Plus la quantité d'eau est grande, plus la probabilité s'accroît, qu'il se forme les combinaisons les plus basiques.

La quantité d'eau, nécessaire pour la formation de l'oxyde basique lui-même (HgO de $HgSO_4$ à la température ambiante), peut devenir si grande, que la concentration devienne à peu près immesurable.

B.

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'influence des alcalis sur quelques acides actifs,

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Les observations sur la racémisation de l'acide tartrique droit, décrites par moi dans ce Rec. XVII, 66 et M. Boeseken, ce Rec. XVII, 224, m'ont engagé à soumettre encore quelques autres acides, avec un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques, à l'action prolongée d'une lessive de potasse ou de soude bouillante. Voici les résultats de cette recherche; je communiquerai aussi quelques autres observations, faites simultanément.

I. *Acide phénylglycolique droit.*

Cet acide fut préparé suivant les méthodes de M. Lewkowitsch [1]), c'est-à-dire par l'action de *penicillium glaucum* sur l'acide racémique et par la cristallisation fractionnée du se cinchoninique de l'acide inactif. M. Lewkowitsch a eu la bienveillance de m'envoyer un peu de ce sel de l'acide droit, ce qui faci-

[1]) B. **16**, 1516, 2722.

Digitized by Google

lita beaucoup la cristallisation. On obtient ainsi facilement l'acide droit dans l'état pur ; l'acide gauche au contraire est plus difficile à obtenir tout-à-fait pur. Quand on le met en liberté de la liqueur-mère du sel droit cinchoninique, le pouvoir rotatoire indique qu'il s'y trouve encore une quantité notable de l'acide racémique. Ce dernier est plus difficilement soluble dans le chloroforme que les acides actifs, comme on le voit dans le tableau suivant :

Temp.	ac. racém.	ac. droit.
15°	0.877	0.952
25°	1.07	1.328
35°	1.60	1.95

Ces chiffres indiquent des grammes d'acide, solubles dans 100 gr. de chloroforme.

Cette différence de solubilité pourra donc être employée dans la purification de l'acide gauche, parce que sa solubilité doit être la même que celle de l'acide droit.

10 gr. de l'acide droit furent dissous dans 100 c.M.^{3} d'une lessive de potasse de 10 p. 100. Dans un tube de 200 m.M. de longueur, cette solution déviait le plan de polarisation environ de 12°. On la fit bouillir ensuite pendant 17 heures dans un matras de cuivre muni d'un réfrigérant ascendant. La solution était alors inactive et contenait de l'acide phénylglycolique racémique. J'en ai préparé le sel d'argent, dont voici l'analyse :

0.4194 gr, recristallisés dans beaucoup d'eau bouillante, ont donné 0.1735 gr. Ag.

Trouvé		Calc. p. $C_8 H_7 O_3 Ag$
41.4	Ag	41.7

Afin de me faire une idée sur la vitesse de cette racémisation, j'ai dissous 7.6 gr. d'acide droit dans 100 c.M^3. de solution potassique normale. Cette solution déviait le plan de polarisation de 9° 38′. Je l'ai fait bouillir de la même

Digitized by Google

manière, et déterminé son pouvoir rotatoire après des temps déterminés. Voici le résultat :

heures.	pouvoir rotatoire dans un tube de 200 m.M.
0	9° 38′
1/2	8° 56′
1 1/2	7° 39′
2 1/2	6° 57′
4	6° 45′

Après quatre heures la liqueur opalisait déjà si fort à cause d'une trace de cuivre, dévisée extrêmement fine, que les déterminations devinrent très difficiles. Je n'ai donc pas poursuivi cette expérience.

A froid, une même solution polarisait encore 9° 28′ après 66 jours ; la racémisation s'effectue donc dans ces conditions avec une extrême lenteur.

Parce que l'acide tartrique droit se racémise aussi, quoique beaucoup plus lentement, qu'avec une solution de soude caustique, sous l'action de l'acide chlorhydrique, j'ai fait quelques expériences sur l'action de cet acide sur l'acide phényl-glycolique droit. A la température de l'ébullition d'une solution décinormale de celui-là l'action est nulle dans plusieurs heures ; et quand on chauffe l'acide droit avec cette même solution (2 gr. d'acide droit sur 50 c.M³) en vase clos à 130°—135° pendant 10 heures, l'acide phénylglycolique est décomposé en partie en acide formique et benzaldéhyde. Il n'y avait pas de tension dans le tube scellé.

II. *Acide mucique.*

Cet acide, quoique inactif, contient quatre atomes de carbone asymétriques ; je l'ai traité avec des solutions potassique et sodique caustiques dans une série de con-

Digitized by Google

centrations. La solution ne tarde pas à prendre une couleur foncée ; une assez grande partie de l'acide se décompose. Je m'étais attendu à la formation de l'acide allomucique, parce que M. Fischer l'a obtenu en chauffant l'acide mucique avec une solution aqueuse de pyridine. Pour isoler l'acide allomucique, j'ai suivi la méthode, indiquée par ce savant sans que j'aie pu constater avec certitude la formation de cet isomère. Il faut observer encore qu'il est fort difficile de démontrer de petites quantités de l'acide allo dans une grande masse d'acide mucique ; car les réactions microchimiques, qui ont été si utiles dans la recherche des acides tartriques, font complètement défaut ici. Pour l'acide mucique lui-même, la formation du sel de potasse, difficilement soluble, est tout à fait caractéristique comme réaction microchimique ; mais pour l'acide allomucique je n'ai trouvé aucun sel bien cristallisable qui se prêtât pour ce but. Il en est de même pour les éthers méthylique et éthylique, dont ceux de l'acide mucique sont fort bien cristallisés, mais dont la préparation avec l'acide allomucique est désagréable et ne donne pas de produits caractéristiques.

Pour l'éther diméthylique de l'acide mucique j'ai trouvé le point de fusion (avec effervescence) à 205°. En voici l'analyse :

0.5075 gr. exigèrent pour leur saponification 43.60 cM³. de solution alcaline décinormale; calculé 42.8 c.M³.

III. *Acide saccharique.*

L'acide saccharique contient aussi 4 atomes de carbone asymétriques. Sa solution potassique a un pouvoir rotatoire si faible, qu'il fut nécessaire de l'agrandir pour obtenir des résultats exacts. Le moyen indiqué par M. Walden, c'est-à-dire l'addition de nitrate d'uranyle à la solution, se montrait très efficace dans ce cas, comme on le voit dans le tableau suivant.

Digitized by Google

Nombre.	Gr. de saccharate acide de potasse.	c.M.³ 1/1 KOH.	Gr. de nitrate d'uranyle.	Volume total en c.M.³	Rotation observée.
I	0.744	3	—	30	à peine mesurable
II	0.744	3	1.506	30	+ 18′
III	0.744	6	1.506	30	— 1° 44′
IV	0.744	9	1 506	30	— 3° 19′
V	0.744	12	1.506	30	+ 1° 19′

Dans la solution V il se formait bientôt un précipité considérable. Il suit de ces observations que la solution IV est la meilleure pour l'observation.

En faisant bouillir 9.92 gr. d'acide saccharique avec 100 c.M.³ d'une solution de potasse deux fois normale (112 gr. par L.) pendant 24 heures, la liqueur devenait noire. Je l'ai acidulée avec de l'acide acétique et traitée par le charbon animal. Après concentration, il cristallisait une petite quantité de saccharate acide de potasse, identifié par son pouvoir rotatoire en présence de nitrate d'uranyle. Il est probable qu'ici une transformation en acide mannosaccharique a eu lieu, qui cependant s'est décomposé sous l'influence de la lessive, parce que ce dernier acide se colore en jaune lorsqu'on le chauffe avec des alcalis caustiques.

IV. *Acides camphorique et quinique.*

J'ai fait bouillir 5 gr. d'acide camphorique avec 50 c.M.³ d'une solution de potasse deux fois normale et 9.6 gr. d'acide quinique avec 50 c.M.³ de la même solution, tous deux pendant 24 heures, sans que j'aie pu constater une diminution du pouvoir rotatoire. Une racémisation n'a donc pas lieu dans ces circonstances.

Digitized by Google

Conclusion.

Par les exemples donnés ici, on voit que la transformation de substances actives sous l'influence de la potasse caustique est loin d'être générale. Tantôt cette transformation a lieu très facilement, tantôt elle ne s'effectue pas du tout. Les faits mentionnés ne permettent pas encore d'entrevoir la cause de cette différence. Pour cela, une étude d'un plus grand nombre d'acides actifs sera nécessaire.

Il me reste le devoir agréable de mentionner le zèle avec lequel M. Lehmkuhl m'a assisté dans ces recherches.

Groningue, Septembre 1898.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

Etudes sur les acides nitrobenzoïques,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Deuxième mémoire*).

Dans le premier mémoire sur ce sujet (ce Rec. T. 17, p. 247) j'ai montré que la solubilité d'un mélange des acides ortho et méta est, contrairement à la prévision théorique, plus grande que la somme des solubilités des deux acides seuls, tandis que la solubilité de mélanges des acides ortho + para, et méta + para est sensiblement égale au chiffre calculé.

Parce que dans la solution saturée des acides ortho + meta la phase liquide a une concentration autre que la théorie ne l'indique, il est nécessaire que la phase solide ait subi aussi quelque changement ; elle ne peut donc plus être un simple mélange des deux acides, mais doit contenir soit une solution solide des deux acides ortho et méta, soit une ou plusieurs combinaisons. Cela devant être le cas, il me semblait utile de rechercher quelle influence serait exercée sur la solubilité, si les acides n'étaient plus mêlés simplement, mais s'ils étaient soumis aux opérations habituellement en usage dans la séparation de mélanges, comme la cristallisation, la précipitation etc. Dans ce but j'ai exécuté les expériences, décrites ci-dessous. La température à laquelle j'ai opéré, a toujours été de 25°.0 C.

Digitized by Google

I. *Précipitation.*

J'ai mêlé les acides ortho et méta, ortho et para, et méta et para en quantité connue ; ils furent dissous dans la quantité calculée de potasse caustique normale, puis précipités par l'acide chlorhydrique normal en quantité calculée en faisant couler cet acide lentement et en agitant dans la solution des sels. Le volume total fut porté à 50 c.M³. Ensuite la solubilité fut déterminée de la manière décrite dans mon premier mémoire, c'est-à-dire qu'on secoua pendant 3 heures dans l'appareil mentionné, et que l'on prit avec une pipette 25 c.M.³ qui furent titrés. Alors, le reste de la liqueur fut filtré rapidement à la trompe ; le résidu solide fut rituré soigneusement et replacé dans la bouteille ; on y mit de nouveau 50 c.M.³ d'eau et on détermina la solubilité de ce résidu. Cette même opération fut reprise encore une fois. La quantité des acides employés était toujours telle qu'un d'eux se trouvait en excès tandis que l'autre pouvait entrer complètement en solution dans la deuxième extraction, de sorte que la troisième extraction mettait en solution l'acide pur, se trouvant en excès. Par ces extractions successives il fut possible de se former une idée du degré d'agglomération que les acides ont subi par la précipitation, en comparant les chiffres obtenus avec ceux que donne un simple mélange des acides. Dans le cas de la précipitation, il fut nécessaire cependant de déterminer aussi la solubilité des mélanges d'acides en présence d'une même quantité de chlorure de potassium qui prend naissance dans la précipitation décrite. Voici donc d'abord les chiffres obtenus dans ce cas.

	0.670 gr. d'acide ortho + 1 „ „ méta + 0.745 „ de K Cl.	0.67 gr. d'acide ortho + 1 „ „ para + 0.745 „ de K Cl.	0.375 gr. d'acide méta + 0.5 „ „ para + 0.3725 „ de K Cl.
1°. Extraction	32.4	22.4	10.7
2°. „	25.7	17.6	8.7
3°. „	10.0	1.1	2.4
			4°. Extraction 0.9

Digitized by Google

Ces chiffres indiquent le nombre de c.M³. d'alcali décinormal, nécessaire pour saturer 50 c M³. des solutions acides. Quand on compare le résultat de la première extraction avec les solubilités, obtenues sans addition de chlorure de potassium (voy. le premier mémoire), celles-ci sont plus petites, comme l'exige la théorie [1]). Voici les chiffres obtenus sans la présence de K Cl :

1°. Extraction	31.6	21.5	10.1

Les mêmes quantités des acides furent alors dissoutes dans la potasse caustique et précipitées par l'acide chlorhydrique, de la manière indiquée ci-dessus. Voici les résultats :

1°. Extraction	39.2	38.2	23.0	11.7
2°. „	17.4	18.45	14.5	6.9
3°. „	10.6	10.6	1.05	1.9

On voit que ce sont surtout les chiffres obtenus pour la combinaison ortho + méta qui diffèrent considérablement de ceux qu'on obtient avec le simple mélange. La précipitation cause donc un changement assez considérable de la phase solide. Il faut observer que la grande augmentation de la solubilité pour la combinaison ortho + méta ne peut pas être causée par l'état de division très fine dans lequel se trouvent les acides après leur précipitation ; car alors les combinaisons ortho + para et méta + para devraient donner aussi des résultats beaucoup plus élevés, ce qui n'est pas le cas. Dans toutes les trois combinaisons, mais surtout dans celle de ortho + méta, la phase solide a subi un changement plus ou moins grand par la précipitation.

II. *Cristallisation dans l'eau.*

La cristallisation est une opération des plus fréquentes dans la séparation des divers corps d'un mélange. Il était donc intéressant de voir quelle influence cette opération exercerait sur la phase solide des acides. D'abord j'ai fait

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 241.

Digitized by Google

quelques expériences sous le microscope. Quand on met sur un porte-objet une goutte d'une solution tiède d'acide ortho-nitrobenzoïque, on le voit cristalliser en de belles aiguilles longues. Mais quand l'acide ortho est dissout dans une solution tiède d'acide méta, saturée à froid, on n'obtient plus ces belles aiguilles. On ne voit que des cristaux irréguliers, fort ramifiés. L'acide méta ne cristallise pas si bien sur le porte-objet que l'acide ortho. Mais en le recristallisant dans une solution, saturée à froid par l'acide ortho, on voit les mêmes ramifications que dans le cas contraire. L'acide ortho, se cristallisant dans une solution, saturée à froid de l'acide para, a donné les mêmes beaux cristaux qui se forment dans de l'eau pure. D'après ces données, il fallait s'attendre que dans ce cas la déviation serait encore la plus grande pour la combinaison ortho + méta.

Pour avoir des termes de comparaison j'ai extrait d'abord de la manière décrite la même quantité des acides, mêlés simplement. Voici les résultats de cette série.

	0.5 gr. d'acide ortho + 1 „ „ méta		0.5 gr. d'acide ortho + 1 „ „ para		0.2 gr. d'acide méta + 1 „ „ para	
1°. Extraction	32.1	31.6	21.95	22.05	10.2	10.1
2°. „	16.85		8.9		2.8	
3°. „	10.0		1.1		1.0	

Ces mêmes quantités des acides furent alors introduites dans les bouteilles avec 50 c.M.^{3} d'eau. Les bouteilles furent placées dans un bain-marie qui fut porté à 100°. La combinaison ortho + méta fut dissoute tout à fait, dans les deux autres bouteilles contenant de l'acide para, celui-ci ne se dissolvait qu'en partie. On laissait alors refroidir les bouteilles en les mettant hors du bain-marie ; puis, les extractions furent faites de la manière habituelle. Voici les résultats :

1°. Extraction	35.8	22.1	10.8
2°. „	14.1	9.1	2.6
3°. „	10.2	1.0	0.9

Digitized by Google

Les chiffres sont toujours les c.M.^{3} d'alkali décinormal, nécessaires pour saturer 50 c.M.^{3} de la solution saturée à 25°.

Tandis que ces chiffres sont à peu près identiques avec les précédents pour les combinaisons ortho + para et méta + para, il diffèrent de nouveau considérablement pour la combinaison ortho + méta. Donc aussi dans ce cas la phase solide doit différer d'un simple mélange des deux acides.

III. *Fusion.*

Quant à la fusion j'ai fait seulement des expériences pour la combinaison ortho + méta, parce qu'il était impossible de dissoudre une quantité d'acide para suffisante dans les acides fondus méta et ortho, sans élever leur température jusqu'à un point où leur décomposition était à craindre. J'ai répété quatre fois l'opération, et j'ai trouvé des chiffres peu concordants, ce qui prouve que la nature du mélange obtenu dépend beaucoup des circonstances dans lesquelles il est obtenu. Voici les résultats : [1])

1°. Extraction	34.0	30.6	36.5	33.4
2°. „	11.4	14.5	11.1	12.1
3°. „	9.4	9.6	9.3	9.6

IV. *Cristallisation dans l'éther.*

Dans la séparation de substances on fait souvent usage de la cristallisation dans l'éther et de l'extraction avec ce

---

[1]) Les quantités des acides furent ici encore telles que dans la deuxième extraction tout l'acide ortho dut entrer en solution; la troisième extraction dut donc donner le titre de la solution saturée de l'acide méta pur à 25°. Or, cette solution a un titre trop bas dans tous les quatre cas, ce qui indique qu'il est fort difficile à pulvériser suffisamment les acides fondus. Sans doute, les différences entre les premières extractions peuvent être attribues partiellement à cette cause.

Digitized by Google

liquide. C'est pour cette raison que j'ai fait l'expérience suivante. Les mêmes quantités des acides, dans les mêmes combinaisons que j'ai employées dans les autres expériences, furent dissoutes dans de l'éther pur, fraîchement distillé sur du sodium. Ensuite l'éther fut évaporé lentement à une température de 20° C. environ. Le résidu fut traité ensuite comme dans les autres déterminations de solubilité. Avant de l'introduire dans la bouteille, il était nécessaire de le pulvériser soigneusement et de le triturer quelque temps avec de l'eau dans un mortier parce que le résidu comme tel se composait de croûtes assez dures. Voici les résultats.

	0.5 gr. d'acide ortho + 1 „ „ méta		0.5 gr. d'acide ortho + 1 „ „ para	0.2 gr. d'acide méta + 1 „ „ para
1°. Extraction	35.3	35.1	21.9	10.0
2°. „	12.4		8.8	1.3
3°. „	9.3		1.1	0.95

Ici encore il y a une élévation considérable de la solubilité du système ortho + méta.

V. *Conclusion.*

On voit donc que toutes les manipulations décrites ici, tendent à changer la phase solide, surtout dans le système des acides ortho + méta. Dans tous les cas la solubilité de ce système fut augmentée. Parce que la phase solide n'est donc plus un simple mélange de ces acides, leur séparation par cristallisation etc. doit être plus difficile.

Il me reste le devoir agréable de mentionner le secours dévoué de M. Lehmkuhl, dans l'exécution de ces expériences.

Groningue, Octobre 1898.

Laboratoire de l' Université.

Digitized by Google

Etudes sur les acides nitrobenzoïques,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Troisième mémoire*).

Analyse de mélanges des acides ortho-, méta- et para.

Le dosage des quantités des acides ortho-, méta- et para-nitrobenzoïque, se trouvant mélangés, est un problème qui ne semble pas encore avoir été abordé. Les quelques données qui se trouvent sur cette question dans la littérature ont eu plutôt pour but de démontrer qu'une petite quantité d'un de ces acides s'est formée dans telle réaction, que l'analyse exacte du mélange des acides qu'on obtenait. C'est ainsi que M. Griess [1]) montrait que la nitration de l'acide benzoïque produit outre les acides méta et ortho, une petite quantité d'acide para. On trouve même une analyse approximative du mélange, qui consisterait en 78 p. 100 d'acide méta, 20 p. 100 d'acide ortho, et 2 p. 100 d'acide para. Cependant, M. Griess est bien convaincu, que ces chiffres n'expriment qu'une approximation. La méthode d'analyse suivie par ce savant était la transformation des acides en sels de baryte et la séparation de ceux-ci par cristallisation. — M.M. Monnet, Reverdin et Nolting [2]) ont montré par cette même méthode que dans la nitration du toluène il se forme, outre le para- et l'orthonitrotoluène, aussi une petite quantité de la combinaison méta ; car en oxydant

---

[1]) B. **8**, 528. [2]) B. **12**, 444.

Digitized by Google

ce mélange de nitrotoluènes, ils purent isoler un peu de métanitrobenzoate de baryte. Les difficultés qu'on rencontre dans la séparation des trois acides au moyen de leurs sels de baryte ont été étudiées surtout par M. Widnmann [1]) ; mais le résultat prouve que cette méthode est absolument impropre pour l'analyse quelque peu exacte d'un mélange de ces acides.

Cependant le dosage exact des acides ortho, méta et para dans un mélange de ces trois offre un intérêt considérable. Quand on aura une méthode pour cette analyse on pourra aborder d'une manière systématique la nitration de l'acide benzoïque et des dérivés du benzène qui donnent facilement cet acide par oxydation. C'est-à-dire qu'on pourra déterminer l'influence de la température sur la nitration ; l'influence du temps ; celui de modifications de l'acide nitrique (p. e. acide mélangé ou non avec l'acide sulfurique, acide fumant, acide absolu, etc.) ; bref une foule de problèmes de ce genre pourront trouver par là leur solution. Avec la connaissance de ces données il sera peut être possible d'aborder la question plus générale, pourquoi dans la nitration de tel ou de tel corps se forme surtout le composé ortho, méta ou para, question qui ne semble guère avoir été posée jusqu'ici. En effet, on est dans une complète ignorance quant à cette question; car en introduisant la notion d'une action protectrice on n'a substitué qu'une autre expression pour les faits observés et encore une expression fort vague. Il ne sera possible de pénétrer sur ce terrain que quand on aura exprimé en chiffres cette „action protectrice". Pour le moment on ne peut la formuler, qu'en disant que la vitesse de réaction entre l'acide nitrique et un corps aromatique est différente selon le point d'attaque de l'acide sur ce corps.

Par la détermination de la solubilité de mélanges des acides j'ai réussi à doser les acides qui s'y trouvent ; la

---

[1]) A. 193, 206.

Digitized by Google

méthode n'est pas absolument exacte, mais elle fournit néanmoins des résultats suffisants pour le moment afin d'aborder les questions mentionnées plus haut. Voici comment j'ai opéré.

Le mélange des acides en quantité de 1—1.5 gr. exactement pesé, fut introduit dans une bouteille avec 50 c.M³. d'eau ; par une rotation pendant 3 heures dans l'appareil de M.M. Noyes et Abbot on atteignit la saturation. De cette solution on préleva 25 cM³. et l'on titra avec de la baryte $^1/_{20}$ normal (indicateur phénolphtaléine.) Le reste de la solution fut filtré rapidement à la trompe. Le résidu solide fut trituré soigneusement, replacé dans la bouteille et extrait de la même manière avec 50 cM³. d'eau, dont 25 cM³. furent titrés de nouveau. On filtra de nouveau à la trompe etc. Ces opérations furent réitérées jusqu'à ce que le titre de deux solutions consécutives fût devenu le même et correspondît avec celui de l'un des acides à l'état pur. La pureté de ce résidu final fut encore déterminée par son point de fusion. On connaît maintenant par les titrations successives quelle quantité d'acide est entrée chaque fois en solution ; mais sa qualité aussi est sue par la connaissance déjà acquise de la solubilité des acides seuls et de leurs mélanges. Les exemples, donnés ci-dessous, peuvent illustrer cette méthode d'analyse.

Discutons d'abord son exactitude. Il est clair qu'elle serait absolument exacte si les aides n'exerçaient aucune influende sur leur solubilité réciproque. Mais une telle influence existant, il faut en tenir compte. Cela ne rencontre pas de difficultés dans les cas où les acides ortho et méta ne se trouvent pas nsemble parce que pour les autres systèmes la diminution de la solubilité des acides est sensiblement égale à ce qu'exige la théorie, et peut donc être calculée. D'ailleurs, cette diminution est assez petite pour être négligée dans le cas où l'un des acides n'est pas à l'état de saturation. Mais pour le cas du système ortho + méta, où les déviations de la théorie sont parfois très considérables quand le système a subi quelques opérations (voir, le

Digitized by Google

deuxième mémoire,) il faut agir d'une autre manière. On obtient alors des résultats sensiblement exacts en divisant entre les deux acides le chiffre trouvé par la titration, dans la proportion de la solubilité des acides seuls. Je m'explique : pour le système ortho + meta, cristallisé dans l'eau, on trouve pour le titre de la première extraction avec 50 cM³. par exemple 35.8. La solubilité dans la même quantité d'eau de l'acide ortho est 21.1 ; celle de l'acide méta 10.0. J'admets alors que dans ce chiffre de 35.8 il se trouve $\frac{21.1}{21.1 + 10} \times 35.8$ d'acide ortho et $\frac{10.0}{21.1 + 10} \times 35.8$ d'acide méta.

Dans le cours de ces recherches j'ai fait encore quelques déterminations de la solubilité des acides seuls ; je les ai réunies avec celles qui ont été communiquées dans mon premier mémoire, dans le tableau ci-dessous. La température a été de 25°.0 C ; les chiffres expriment les cM³. de lessive décinormale, nécessaire pour saturer 50 cM³. de la solution saturée :

ortho.	méta.	para.
21.2	9.6	0.9
21.2	10 1	1.1
20.9	10.0	1.0
21.2	10.2	1.0
21.05	10.05	—
Moyenne 21.1	**10.0**	**1.0**

Ces chiffres moyens ont été pris pour base des calculs suivants.

J'ai obtenu aussi de nouvelles déterminations de la solubilité des acides, pris deux à deux et mêlés simplement ; celles-ci corroborent le résultat général communiqué dans le premier mémoire, savoir que le système ortho + méta a une solubilité plus grande que la somme des solubilités des

Digitized by Google

acides seuls, tandis que dans les autres systèmes cette solubilité est plus petite et se confond avec les exigences de la théorie.

Voici les chiffres obtenus :

	o + m.	o + p.	m + p.
	31.6 32.5 32.1 32.5	22.05 21.95 21.5 22.1	10.1 10.7 10.2 10.4
Moyenne.	**32.2**	**21.9**	**10.35**
Somme des solubilités des acides seuls.	31.1	22.1	11.0

Afin d'indiquer de plus près la méthode d'analyse, imaginée ici, j'en donne un exemple élaboré, tandis que l'ensemble des analyses est exposé dans le tableau ci-dessous.

Système ortho + méta, obtenu par simple mélange.

a. Pése : 0.2000 gr. méta = 1.198 molécule en mgr. + 1.5 gr. ortho. Première extraction avec 50 cM³. d'eau. Température 25°.0 comme toujours. Entrée en solution une quantité des acides équivalant à 32.5 cM³. d'une lessive décinormale.

Deuxième extraction : 22.9 cM³.

Troisième „ : 21.2 „ Point de fusion du résidu 149°. Le résidu est donc de l'acide ortho pur.

La différence de 22.9 — 21.2 = 1.7 cM³. doit être causée par la présence d'un peu d'acide ortho dans le résidu de la première extraction ; soit 0.17 en mgr. molécules.

Dans la première extraction, la solution était saturée pour

Digitized by Google

tous les deux acides ; elle contenait donc une quantité d'acide méta, équivalant à 10.5 cM³. d'une lessive décinormale, soit donc 1.05 en mgr. molécules. La quantité totale d'acide méta trouvée est donc

1.05 + 0.17 = 1.22 en mgr. molécules.
Quantité présente 1.198 „ „ „

Je réunis ces résultats et ceux des autres dosages dans le tableau suivant ; dans chaque cas, les acides furent simplement mêlés.

Extraction.	0.2000 gr. meta = 1.198 mgr. mol.; + 1.5 gr. ortho.		La solubilité de l'acide ortho est prise à 21.8 dans la solution saturée de meta; celle de méta à 10.5 dans la solution saturée d'ortho.
I	32.5 cM.³ 1/10 N.	contenant 1.05 mgr. mol. méta	
II	22.9 „ „	„ 0.17 „ „ „	
III	21.2 „ „	Somme 1.22 „ „ „	
	0.5 gr. ortho = 3.000 mgr. mol.; + 1 gr. méta.		
I	32.1	contenant 2.18 mgr. mol. ortho	
II	16.85	„ 0.685 „ „ „	
III	10.0	Somme 2.865 „ „ „	
	0.02 gr. para = 0.1198 mgr. mol.; + 1.5 gr. ortho.		La solubilité de l'acide para est prise à 0.7 dans la solution saturée d'ortho, parce que $c_p - c_p' = 0.000632$ (voir premier memoire Rec. 17, p. 255).
I	22.05	contenant 0.07 mgr. mol. para	
II	21.4	„ 0.03 „ „ „	
III	20.9	Somme 0.10 „ „ „	
	0.5 gr. ortho = 3.000 mgr. mol.; + 1 gr. para.		La solubilité de l'acide ortho est prise à 21.1, parce que l'influence de l'acide para est sensiblement nulle.
I	21.95	contenant 2.11 mgr. mol. ortho	
II	8.9	„ 0.79 „ „ „	
III	1.1	Somme 2.90 „ „ „	

Digitized by Google

Extraction.	0.02 gr. para = 0.1198 mgr. mol.; + 1 gr. méta.		La solubilité de l'acide para est prise à 0.75 dans la solution saturée de l'acide méta, parce que $c_p - c_p' = 0.000493$ (voir premier memoire Rec. 17, p. 255).
I	10.7	contenant 0.075 mgr. mol. para	
II	10.5	„ 0.07 „ „ „	
III	10.1	Somme 0.125 „ „ „	
	0.2 gr. méta = 1.198 mgr. mol.; + 1 gr. para.		La solubilité de l'acide méta à été prise à 10.0 dans la solution saturée de para, parce que l'influence de cet acide est très minime.
I	10.2	contenant 1.0 mgr. mol. méta	
II	2.8	„ 0.18 „ „ „	
III	1.0	Somme 1.18 „ „ „	

Voici les résultats de l'analyse dans le cas où les deux acides sont cristallisés ensemble dans l'eau chaude (voir le second mémoire).

Extraction.	0.500 gr. ortho = 3.000 mgr. mol.; + 1 gr. méta.		Pour le mode de calcul. voir p. 338 de ce memoire.
I	35.8	contenant 24.3 mgr. mol. d'ac. ortho	
II	14.1	„ 0.41 „ „ „ „	
III	10.2	Somme 2.84 „ „ „ „	
	0.500 gr. d'ac. ortho = 3.000 mgr. mol.; + 1 gr. d'ac. para.		Pour le mode de calcul voir le tableau précédent.
I	22.1	contenant 2.11 mgr. mol. d'ac. ortho	
II	9.1	„ 0.81 „ „ „ „	
III	0.1	Total 92 2 „ „ „ „	
	0.2 gr. d'ac. méta = 1.198 mgr. mol.; + 1 gr. d'ac. para.		
I	10.8	contenant 1.0 mgr. mol. d'ac. méta	
II	2.6	„ 0.16 „ „ „ „	
III	0.9	Total 1.16 „ „ „ „	

Digitized by Google

Voici encore les résultats de l'analyse dans le cas où les deux acides sont dissous ensemble dans l'éther, et qu'ils sont regagnés par distillation de ce liquide (Voir le second mémoire).

Extraction.	0.500 gr. d'ac. ortho = 3.000 mgr. mol. + 1 gr. d'ac. méta.		Le total est trop petit, ce qui a évidemment sa cause dans l'état de pulvérisation insuffisante de la matière, parce qu'aussi le chiffre de l'extraction III est trop petit pour l'acide méta pur.
I	35.3	contenant 2.39 mgr. mol. d'ac. ortho	
II	12.4	„ 0.24 „ „ „ „	
III	9.3	Total . . 2.63 „ „ „ „	
	0.5 gr. d'ac. ortho = 3.000 mgr. mol. + 1 gr. d'ac. para.		
I	21.9	contenant 2.11 mgr. mol. d'ac. ortho	
II	8.8	„ 0.78 „ „ „ „	
III	1.1	Total. . 2.89 „ „ „ „	
	0.200 gr. d'ac. méta = 1.198 mgr. mol. + 1 gr. d'ac. para.		même remarque que dans le cas du système ortho + méta.
I	10 0	contenant 1.0 mgr. mol. d'ac. meta	
II	1.3	„ 0.03 „ „ „ „	
III	0.95	Total. . 1.03 „ „ „ „	

Les cas cités suffiront pour caractériser de plus près la méthode, et pour donner une idée du degré de son exactitude. On voit qu'elle est assez suffisante, sauf dans les derniers cas, qui seront cependant encore beaucoup à améliorer en triturant plus longtemps le résidu de la solution éthérée. Car, quand j'en ai déterminé la solubilité sans l'avoir trituré du tout, les chiffres obtenus étaient encore plus petits.

Il reste à dire comment il faut agir quand les acides sont

Digitized by Google

présents tous les trois, donc dans le cas le plus général. Voici quelques exemples. Les acides sont simplement mêlés.

Extraction.	1.5 gr. d'ac. ortho + 0.2 gr. d'ac. méta + 0.02 gr. d'ac. p.; soit 1.317 mgr. mol. d'ac. méta + para.	
I	32.5	contenant 1.05 mgr. mol. d'ac. méta et 0.07 mgr. mol. d'ac. para, donc ensemble . . . . . 1.12 mgr. mol.
II	23.3	contenant des deux acides méta + para 0.22 „ „
III	21.2	Total . . 1.33 „ „
	0.5 gr. d'ac. ortho + 1 gr. d'ac m. + 0.02 gr. d'ac. para; soit 3.119 mgr. mol. d'ac. ortho + para.	
I	32.6	contenant 2.18 mgr. mol. d'ac. ortho + 0.07 mgr. mol. d'ac. para; donc ensemble . . . . . 2.25 mgr. mol.
II	17.45	contenant des deux acides ortho et para 0.745 „ „
III	10.2	Total. . . 2.995 „ „
	0.5 gr. d'ac. ortho + 0.2 gr. d'ac. méta + 1 gr. d'ac. para; soit 4.198 mgr. mol. d'ac. ortho + méta.	
I	32.3	contenant 2.18 mgr. mol. d'ac. ortho + 1.05 mgr. mol. d'ac. méta; donc ensemble . . . . . 3.23 mgr. mol.
II	10.2	contenant des deux acides ortho + meta 0.92 „ „
III	1.0	Total. . . 4.15 „ „

On voit qu'on a ici encore une concordance satisfaisante entre la composition des mélanges et le résultat de leurs analyses. Seulement, deux des acides sont toujours dosés ensemble. Il sera cependant facile de les doser séparément, quand on ajoute auparavant au mélange qu'il faut analyser une telle quantité d'un des acides, que celui-ci se trouve toujours en excès. Alors, la solution sera toujours saturée pour deux des trois acides, et le titre des extractions successives donnera la quantité qui se trouve dans le mélange du troisième acide.

Digitized by Google

Dans les analyses précédentes, la quantité des acides fut toujours choisie ainsi qu'un des acides se trouvait en excès, tandis que l'autre, ou les deux autres entraient complètement en dissolution dans la deuxième extraction. Or, on pourra toujours se placer dans des circonstances analogues, en choisissant convenablement la quantité d'eau mise en contact avec le mélange des acides. Donnons encore un exemple. Deux gr. d'un mélange des trois acides, obtenu par la nitration de l'acide bezoïque, selon la méthode de M. Gerland [1]), et purifié de l'acide sulfurique adhérant par quelques lavages avec de l'eau [2]) furent extraits avec des quantités successives de 50 cM³. d'eau à la température de 25° [3]). Les extractions ont donné les chiffres suivants, soit des cM.³ d'alcali décinormal nécessaires pour saturer ces 50 cM.³

Extraction.	Titre.
I	19.0
II	10.4
III	10.2
IV	10.05

Après la quatrième extraction le point de fusion du résidu fut trouvé à 141° ; c'était donc de l'acide méta pur, comme l'indique aussi le titre de la dernière extraction.

Le titre de la première extraction indique que l'acide ortho doit se trouver dans le mélange ; mais parce qu'il est plus bas que le titre d'une solution saturée des acides ortho + méta, tout l'acide ortho doit se trouver dans les 50 cM.³ de la première extraction. Parce que les titres des extractions II et III sont plus hauts que pour l'acide méta pur

[1]) A. 91, 186; la nitration fut exécutée selon la prescription dans le Lehrb. de M.M. V. Meyer et Jacobson, II, 573.

[2]) On perd naturellement ainsi une grande partie de l'acide ortho.

[3]) L'acide benzoïque inaltéré fut chassé par un courant de vapeur d'eau.

Digitized by Google

(soit 10.0) il doit aussi se trouver dans le mélange de l'acide para. On a donc :

Première extraction ; saturée pour les acides méta et para, contenant aussi de l'acide ortho. Les 19 cM.³ du titre sont donc divisés ainsi sur les trois acides :

10.0 cM.³ pour l'ac. méta, 0.7 cM.³ pour l'ac. para et le reste, soit 8.3 cM.³ pour l'ac. ortho.

Deuxième extraction ; saturée pour l'acide méta, le reste est de l'acide para. On aura donc :

10.0 cM.³ pour l'ac. méta, 0.4 cM.³ pour l'ac. para.

Troisième extraction ; idem, donc :

10.0 cM.³ pour l'ac. méta, 0.2 cM³. pour l'ac. para.

Il se trouve donc dans les trois extractions en somme :

1.3 cM³. = 0.13 mol. en milligr. de l'acide para.
8.3 „ = 0.83 „ „ „ „ „ ortho.

Parce que deux gr. sont 12 mol. en mgr., la composition de ce mélange est donc :

0.83 mgr. mol. d'ac. ortho	ou dans 100 parties	6.9
0.13 „ „ „ para		1.1
11.04 „ „ „ méta		92.0

M. Lehmkuhl m'a assisté dans la partie expérimentale de cette recherche avec zèle et habileté.

Groningue, Octobre 1898.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

396

Appendice au mémoire sur les points de solidification des acides stéarique et palmitique purs et de leurs mélanges [1]),

PAR M. L. E. O. DE VISSER.

Dans le mémoire susdit j'ai tâché d'expliquer la partie de la courbe auprès du point de solidification, situé à 56°.4 C., et se rapportant au mélange contenant 47.5 p. 100 d'acide stéarique et 52.5 p. 100 d'acide palmitique.

J'ai démontré, que ce point, évidemment un point d'inflexion, pourrait l'être de même théoriquement, si l'on a le droit d'admettre que pour ce point la phase solide a la même composition que la phase liquide.

La cristallisation fractionnée de ce mélange prouva que ceci est en effet le cas.

Ce qui suit peut servir à confirmer cette manière de voir.

Une quantité de 100 grammes de ce mélange, rabotée très-finement dans le but de rendre la surface de la matière aussi grande que possible, fut agitée pendant seulement deux minutes avec 600 c. c. d'alcool de 99.5 p. 100. La masse fut ensuite mise dans un morceau de linge pur et libérée de la dissolution alcoolique en l'exprimant avec force ; le résidu fut saponifié et les acides gras, séparés de la solution savonneuse, furent lavés et séchés.

Le résidu des acides pesait 71.4 grammes ; leur point de solidification fut trouvé à 56°.40 C.

---

[1]) Ce Recueil T. XVII p. 182.

Digitized by Google

Ce mélange n'avait donc éprouvé aucun changement en l'épuisant par de l'alcool.

Le mélange cryohydratique, dont le point de solidification est situé à 54°.82 C. et contenant 29.76 p. 100 d'acide stéarique et 70.24 p. 100 d'acide palmitique, traité de la même manière, offre un contraste remarquable avec le précédent.

100 grammes de ce mélange, traité de même avec 600 cc. d'alcool de 99.5 p. 100, laissent un résidu de 66.5 grammes. Le point de solidification de ce résidu fut trouvé à 55°.09 C. ; donc une différence de 0°.27 C. avec le mélange primitif. C'est le point de solidification, qui peut se rapporter au mélange contenant 31.78 p. 100 aussi bien qu'à celui contenant 27.74 p. 100 d'acide stéarique.

Remarquons que dans le premier cas une addition d'acide palmitique baissera le point de solidification ; par contre, dans l'autre cas cette addition le fera monter

L'addition de 4.51 grammes d'acide palmitique ramena le point de solidification de 55°.09 C. à 54°.82 C. Le résidu était donc le mélange à 31.78 p. 100 d'acide stéarique.

Ces expériences nous donnent la confirmation de notre supposition, que le mélange à 47.5 100 d'acide stéarique à l'état solide ne contient qu'une seule sorte d'individualité cristalline comme „dissolution à l'état solide".

Elles confirment l'existence de deux phases solides dans le mélange cryohydratique : l'une contenant plus de 29.76 p. 100 d'acide stéarique ; l'autre, la plus soluble dans l'alcool, contenant moins de 29.76 p. 100 d'acide stéarique.

Plus tard j'ai répété avec de la matière fraîche le traitement à l'alcool pour les deux mélanges en question, et j'ai obtenu le même résultat.

Le résidu, provenant du mélange cryohydratique se solidifiait de même à 55°.09 C. ; celui qui provenait du mélange à 47.5 p. 100 d'acide stéarique n'avait pas changé sa température de solidification, en accord parfait avec les expériences précédentes.

Digitized by Google

Ensuite j'ai répété les traitements à l'alcool avec ces résidus.

Le résidu se solidifiant à 55°.09 C. se figea à 55°.34 C.; le résidu qui n'avait pas changé sa température de solidification ne le changea non plus par ce second traitement.

Schiedam, Octobre 1898.

Laboratoire de la manufacture de bougies stéariques „Apollo".

Digitized by Google

De l'influence exercée par la température et certains oxydes métalliques sur la production de sulfate de sodium dans la réaction de l'anhydride sulfureux, de l'air et du sel marin,

PAR *M.M.* JEAN KRUTWIG ET A. DERNONCOURT.

Un travail, publié l'année dernière dans ce recueil, sur l'influence exercée par l'oxyde ferrique sur la production de sulfate de sodium dans la réaction de l'anhydride sulfureux, de l'air et du sel marin avait amené aux conclusions suivantes :

1. Que l'oxyde ferrique fonctionne comme véhicule de l'oxygène.
2. Que la conversion de $NaCl$ en Na_2SO_4 dépend de la proportion de Fe_2O_3.
3. Que le degré de température joue un rôle capital.

Ce travail, continué en vue de préciser les limites de température de la réaction nous a conduits aux observations et aux résultats suivants : Pour déterminer avec le plus d'exactitude possible les limites de la réaction nous nous sommes servis d'un pyromètre Le Chatelier. Celui-ci est composé de deux fils d'une longueur de 1,50 mètre chacun, l'un en platine pur et l'autre en platine allié à 10 p. 100 de rhodium, soudés ensemble à l'une de leurs extrémités. Cette soudure, en forme de boule, donne naissance, quand on la chauffe, à un faible courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à la température. Les deux autres extrémités sont reliées aux bornes d'un galvanomètre gradué en degrés de

Digitized by Google

température allant jusqu'à 1600°. Les fils métalliques formant un couple thermoélectrique ont été introduits dans un tube spécial en porcelaine réfractaire afin de les isoler des produits de la combustion.

La disposition de l'appareil dont nous nous sommes servis dans le cours de nos expériences est restée la même que celle dont nous avons fait usage lors des expériences précédentes. Comme il eût été difficile d'introduire à la fois dans le tube à combustion le tube capillaire du pyromètre ainsi que la nacelle contenant le mélange de pyrite, de chlorure sodique et d'oxyde de fer, nous avons placé le tube capillaire en dessous du tube à combustion en prenant la précaution de faire toujours coïncider l'alliage de platine et de platine-rhodium avec le centre de la nacelle, celle-ci occupant toujours le centre du fourneau.

On pourrait objecter, il est vrai, qu'en déterminant de cette manière la température, nous négligeons l'élévation de température produite par la réaction elle-même et que par conséquent les températures doivent être plus élevées dans les essais réels que celles observées.

Théoriquement cela est vrai, mais pratiquement, à cause des quantités relativement minimes de substances qui entrent en réaction dans chaque essai, l'élévation de température produite par la réaction peut être négligeable.

Les essais suivants ont été faits à l'aide d'une pyrite accusant une teneur en soufre de 50,6 pCt.

Les quantités mises en présence dans les différents essais ont été de :

1.097 de pyrite.
2.028 de sel marin.
4.000 d'oxyde ferrique.

Le tableau suivant consigne les conditions et les résultats des expériences :

Digitized by Google

N°.	Essai.	Durée du chauffage. Heures.	Volume d'air ayant traversé l'appareil(litres)	Température observée.	Résultat p. 100 de S passé en Na_2SO_4.
1.	a)	3	6	350	30,60
	b)	4	8	350	32,90
2.	a)	4	5	470	57,60
	b)	4	5	470	60.80
3.	a)	4	5	500	59,79
	b)	4	8	500	67,20
4.	a)	4	5.5	530	71,01
	b)	4	7.5	525	69,60
5.	a)	4	5.5	580	57,49
	b)	4	10.0	590	47,50
6.	a)	4	7	650	45,40
	b)	4	8	650	45,06
7.	a)	4	7.5	750	30,50
	b)	4	11.5	750	34,4

Ce groupe de résultats nous a servis à construire le diagramme I.

Les abscisses représentent les degrés de température, les ordonnées représentent les valeurs du rendement en sulfate. En prenant pour chaque essai la valeur la plus élevée et en réunissant les différentes ordonnées, nous arrivons au diagramme : *a b c d e f g h.*

Comme il est aisé de voir, le rendement en sulfate de sodium augmente avec la température et cela jusqu'à 525° où le rendement atteint son maximum de 71.01 p. 100. A partir de cette température jusqu'à 750° il y a diminution du rendement, celui-ci tombant y 750 jusqu'à 34,4 p. 100. L'allure de cette seconde partie est moins régulière que celle de la première comme l'accuse une chutte brusque de 525° à 590°. Pour une différence de température de 65° il y a une diminution de rendement s'élevant à 24 p. 100.

Quant aux doubles valeurs obtenues dans quelques essais, elles ne proviennent que de l'impossibilité de faire un mélange intime des matières.

Digitized by Google

Seconde série d'essais faits en augmentant la quantité d'oxyde ferrique.

La quantité d'oxyde ferrique employée dans ces essais est de double de celle employée dans les essais précédents.

Les essais ont donc porté sur les quantités de matières suivantes :

0.5485 de pyrite.
1.014 de sel marin.
4.000 d'oxyde ferrique.

Le tableau suivant indique les conditions et les résultats des essais.

N°.	Essai.	Durée du chauffage. Heures.	Volume d'air ayant traversé l'appareil (litres)	Température observée.	Résultat p. 100 de S passé en Na_2SO_4.
1.		3½	8	410	67.5
2.	a)	3¼	5½	470	63.6
	b)	3¼	6	470	61 1
3.	a)	3½	6	490	74.8
	b)	4	8	490	63.01
4.	a)	3½	6	515	61.8
	b)	3½	6	520	67.3
	c)	3½	5	520	67.1
5.	a)	3½	6.5	570	58.1
	b)	3½	6	580	67.7
	c)	4	8	580	60.09
6.	a)	3¼	6	650	50.3
	b)	3½	6	650	34.5

Construisons le diagramme de ces essais en portant les températures en abscisses et les valeurs du rendement en ordonnées ; nous arrivons ainsi au diagramme II *a b c d e f g* : Le dernier, d'allure assez irrégulière, nous montre que le rendement maximum 74.8 p. 100 a lieu à 490°. Si nous comparons les diagrammes I et II, en considérant de part et d'autre des températures égales, nous arrivons au tableau suivant :

Digitized by Google

Diagramme I.		Diagramme II.	
Températures.	Rendements.	Températures.	Rendements.
470	60.8—57.6	470	63.6—61.1
500	67.2—59.79	490	74.8—63.1
525	71.01—69.6	520	67.3
580	57.49	580	67.5—60.0
650	45.4	650	50.3—34.5

Il en résulte :

1. Qu'à égalité de température, les rendements du diagramme II sont plus élevés que ceux du diagramme I.

2. Que la conversion du $NaCl$ en Na_2SO_4 dépend de la proportion d'oxyde ferrique ; elle s'élève avec la quantité de ce dernier.

3. Le rendement maximum se produit à une température voisine de 500°.

Remarque :

L'oxyde de fer employé dans les essais précédents est à l'état amorphe. Nous avons remarqué après chaque réaction que l'oxyde de fer resté dans la nacelle avait un aspect cristallin ou plutôt formé de petites paillettes luisantes. Ces paillettes étaient surtout mises en évidence après épuisement du contenu de la nacelle par de l'eau.

On a déjà constaté un certain nombre de fois la formation de ces paillettes d'oxyde de fer : Wibel en 1864 obtint l'oxyde ferrique à l'état micassé en chauffant pendant 10 heures et à 210°, un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate ferreux. Mitscherlich observa la formation de ces paillettes d'oxyde de fer en chauffant du chlorure ferrique anhydre dans des vases contenant de l'air. Deville obtint encore le même produit en faisant passer sur de l'oxyde de fer amorphe légèrement incandescent, un faible courant d'acide chlorhydrique. En maintenant une température modérée, il résulte un oxyde de fer en paillettes micassées, tandis que si l'oxyde ferrique est fortement chauffé, on obtient un

Digitized by Google

produit comparable à l'oligiste d'Elbe. Enfin Bruhns prépare l'oligiste artificiel en faisant passer un courant de vapeur d'eau renfermant des traces de fluorure ammonique sur l'oxyde de fer chauffé à 300°.

Essais faits en remplaçant l'oxyde ferrique par l'oxyde cuivrique.

La manière d'opérer n'a pas été modifiée.

Première série d'essais.

On a opéré sur :

0.5485 de pyrite
1.014 de sel marin
4.000 d'oxyde cuivrique.

Le tableau suivant consigne les résultats et les conditions des expériences :

N°.	Essai.	Durée du chauffage. Heures.	Volume d'air ayant traversé l'appareil (litres)	Température observée.	Résultat p. 100 de S passé en sulfate.
1.	a)	3½	8	360	95.5
	b)	3½	8	365	95.2
2.	a)	3½	8	440	97.2
	b)	3½	7	440	97.1
	c)	3½	7.5	450	97.4
3.	a)	3½	7	475	96.7
	b)	3½	7.5	485	98.3
4.		3¼	6	640	98.2

En construisant le diagramme de ces essais (les abscisses représentant les températures et les ordonnées le rendement en sulfate) nous obtenons la ligne représentative *a b c d e f* du diagramme III.

Nous constatons que la différence dans les résultats du rendement est petite comparativement à la différence des températures. Ainsi si nous envisageons les résultats extrêmes

Digitized by Google

nous établissons une différence de rendement de 2,7 p. 100 pour un écart de température de 280°. — Ces rendements se rapprochant de 100 p. 100 en sulfate font prévoir que, en modifiant les conditions de l'expérience, on puisse arriver à un rendement égal à 100 p. 100.

Des essais ultérieurs confirmeront probablement notre manière de voir.

Seconde série d'essais faits en diminuant la quantité d'oxyde cuivrique.

Les essais portent sur les quantités de matières suivantes :

1.079 de pyrite.
2.028 de sel marin.
2.000 d'oxyde cuivrique.

N°.	Essai.	Durée du chauffage. Heures.	Volume d'air ayant traversé l'appareil (litres)	Température observé	Résultat p. 100 de S passé en sulfate.
1.	a)	3¼	7.5	330	73.2
	b)	3½	6	335	71.8
2.	a)	3½	6	450	69.6
	b)	3¼	5	450	71.4
3.	a)	3½	6½	510	57.5
4.	a)	3½	6	570	62.0
	b)	3½	6	580	60.5
5)	a)	3½	7	650	64.9
	b)	3½	7	650	64.2

Cette série d'essais est représentée dans le diagramme IV par la ligne *a b c d e f*. Ici à l'inverse de la série des essais précédents, l'accroissement de la température accuse une diminution du rendement. Ce dernier reste à peu près stationnaire entre les températures de 330° à 450°, il diminue

Digitized by Google

brusquement jusqu'à la température de 510°, augmente légèrement jusqu'à 570°, diminue de nouveau à 580° pour s'élever ensuite jusqu'à 650°.

En comparant les résultats obtenus dans les diagrammes III et IV nous pouvons tracer le tableau :

Diagramme III.		Diagramme IV.	
Températures.	Rendements.	Températures.	Rendements.
360	95.5	330	73.2
450	97.4	450	71.8
485	98.3	510	67.5
640	98.2	650	64.9

Il résulte de ces expériences :

1°. Qu'à égalité de température les rendements du diagramme III sont plus élevés que ceux du diagramme IV.

2°. Que la conversion du Na Cl en sulfate dépend de la proportion en oxyde cuivrique ; le rendement s'élève lorsque la quantité d'oxyde cuivrique augmente.

3°. Le rendement maximum est atteint à une température voisine de 450°.

Comparaison des esais faits avec l'oxyde ferrique et l'oxyde cuivrique.

Comparons les diagrammes II et III où les essais sont faits, d'un côté comme de l'autre, avec des quantités de matières équivalentes.

Transcrivons les résultats dans le tableau ci contre :

Digitized by Google

Diagramme II.		Diagramme III.	
Températures.	Rendements.	Températures.	Rendements.
410	67.5	360	95.5
470	63.6	450	97.4
490	74.8	475	96.7
520	67.3	485	98.3
570	58.7	640	98 2
580	67.7		
650	50.3		

Il en résulte :

Qu'à égalité de température et de quantités de matières en présence, les rendements obtenus dans les essais avec l'oxyde de cuivre sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus avec l'oxyde de fer.

Nous en concluons que l'action catalytique de l'oxyde cuivrique, sur la conversion du chlorure de sodium en sulfate de sodium, est plus intense que celle de l'oxyde ferrique, c'est à dire que l'oxyde cuivrique fonctionne beaucoup mieux que l'oxyde ferrique comme véhicule de l'oxygène.

Le rendement maximum se produit dans les 2 cas vers 500°. (490°, 74.8 p. 100 diagramme II — 485°, 98.3 p. 100 diagramme III).

Action de l'oxygène sur la conversion de Na Cl en $Na_2 SO_4$.

Il nous reste à mentionner deux essais faits en vue de démontrer l'influence exercée par l'oxygène sur la conversion de Na Cl en $Na_2 SO_4$. Dans l'un nous avons employé l'oxyde ferrique, dans l'autre l'oxyde cuivrique. Comme on le conçoit aisément les résultats seront plus élevés que ceux obtenus précédemment. Ils ont été les suivants :

Digitized by Google

1er Essai :

On a opéré sur :

0.5485 de pyrite
1.0140 de sel marin
2.0000 d'oxyde ferrique

Durée du chauffage $3\,^1/_4$ heures.

Volume d'oxygène ayant traversé l'appareil : 5 litres.

Température observée 350°.

Résultat : 66.2 p. 100 de soufre passé en sulfate.

L'essai fait dans les mêmes conditions avec un courant d'air a fourni un rendement de 30.6 à 32.9 p. 100.

2me Essai :

On a opéré sur :

1.097 de pyrite
2.028 de sel marin
2.000 d'oxyde cuivrique

Durée du chauffage : $3\,^1/_2$ heures.

Volume d'oxygène ayant traversé l'appareil : 5 litres.

Température : 350°.

Résultat 93.8 p. 100 de soufre passé en sulfate.

L'essai fait dans les mêmes conditions avec un courant d'air a fourni un rendement de 71.8 à 73 p. 100.

Nous ferons suivre d'ici à quelque temps une étude sur l'action de l'oxyde de fer et d'autres oxydes sur le grillage de la blende.

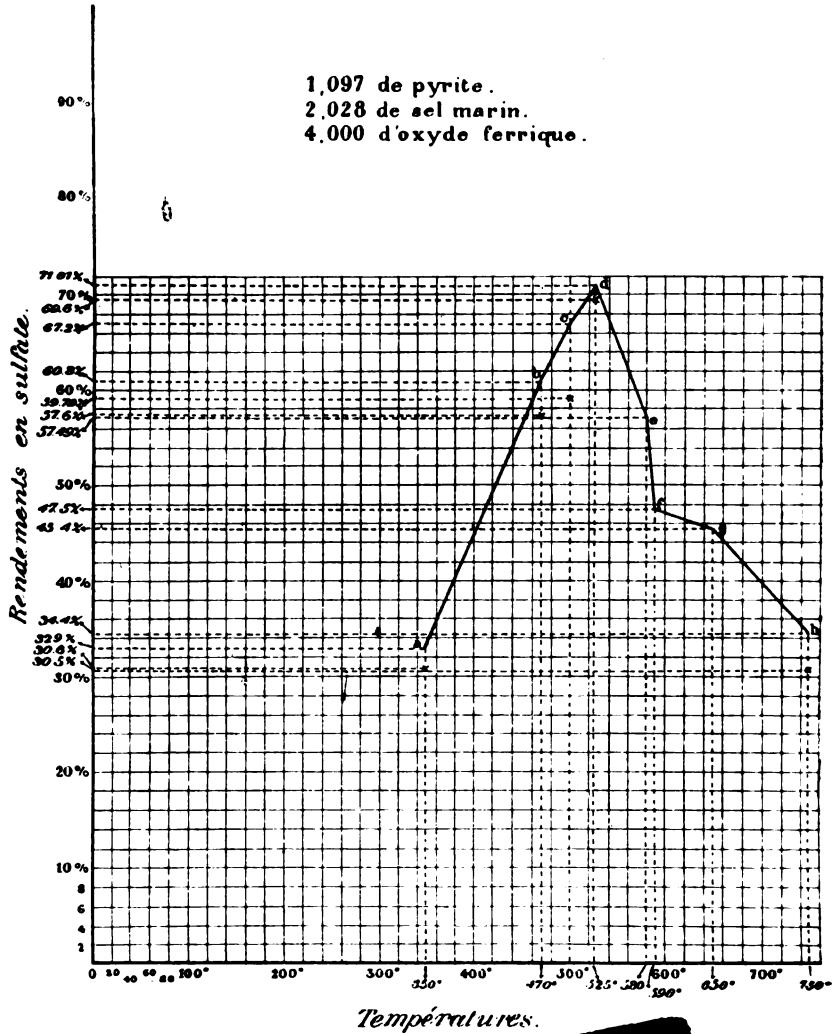
Liège Octobre 1898.

Laboratoire
de chimie appliquée de l'Université.

Digitized by Google

Digitized by Google

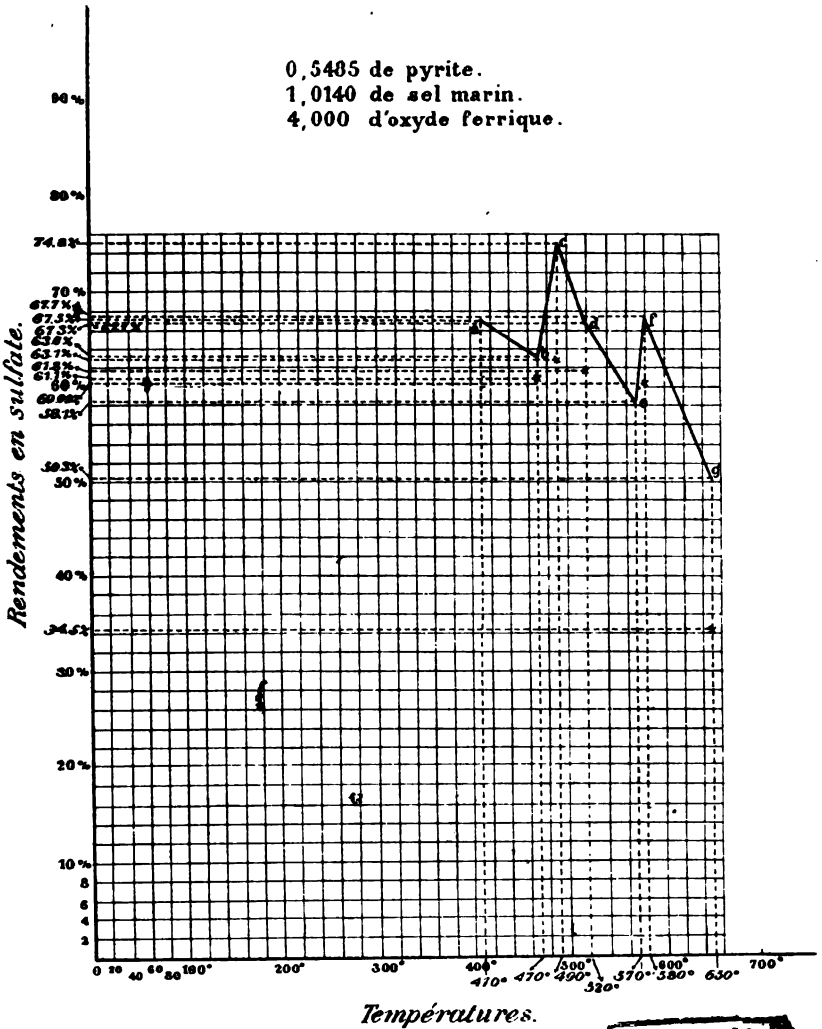
DIAGRAMME I.



358 A

Digitized by Google

DIAGRAMME II

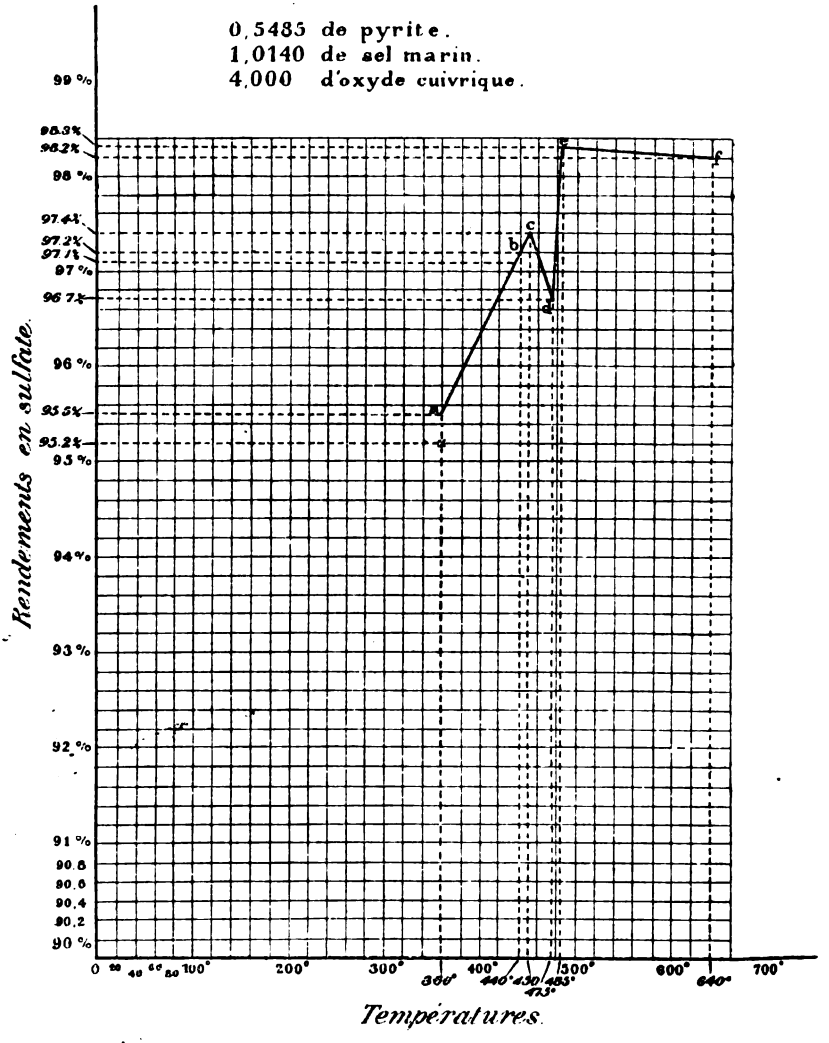


358
B

Digitized by Google

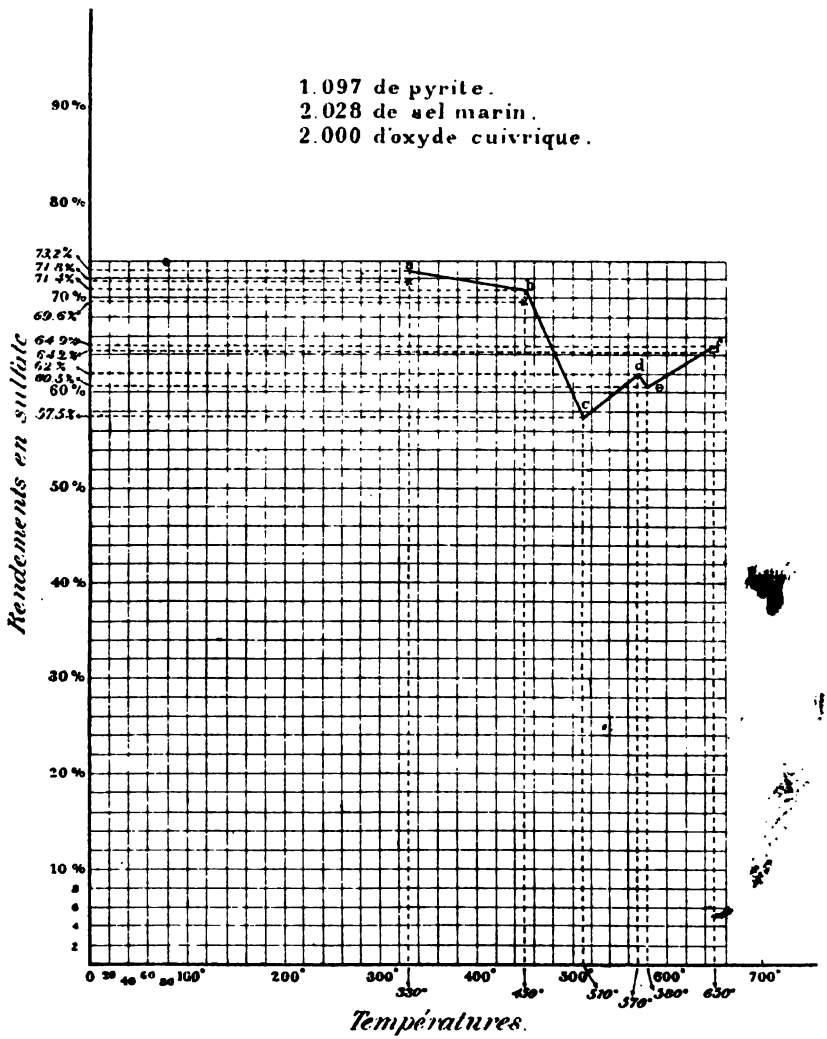
Digitized by Google

DIAGRAMME III.



Digitized by Google

DIAGRAMME IV.



Digitized by Google

Digitized by Google

Sur la cause de l'absence de coloration de certaines eaux limpides naturelles,

PAR M. W. SPRING.

Il est aujourd'hui reconnu, à suffisance de preuve, que l'eau pure n'est pas incolore, mais bleue. Cela étant, la couleur d'azur de l'Océan et de certains lacs n'a plus rien que de très-naturel ; alors même que le mécanisme de la réflexion de la lumière du jour, au sein des eaux, n'est pas encore connu d'une manière satisfaisante.

L'apparition de la *couleur verte* dans certaines eaux limpides trouve, à son tour, une explication simple, ainsi que je l'ai fait voir à la suite de nombreuses recherches [1]), dans la présence d'un trouble dans l'eau, trouble doué de la propriété de laisser passer plus facilement les rayons jaunâtres. Si ce trouble était suspendu dans un liquide absolument incolore, le milieu nous paraîtrait jaunâtre ou brun jaunâtre, selon l'épaisseur du trouble ; mais l'eau étant bleue et non incolore, la couleur du trouble se composera, pour notre oeil, avec la couleur fondamentale de l'eau et nous percevrons la sensation du vert; la nuance en sera plus ou moins pure selon les cas. La matière constituant le trouble pourra être incolore par elle même, mais le plus souvent elle sera colorée, ainsi que je l'ai dit dans un article récent [2])

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 2e série, T. V, p. 55, 1883; T. XII, p. 814, 1886; T. XXXIV, p. 578, 1897.

[2]) Loc. cit: 1897.

Digitized by Google

sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux.

Si l'on s'en tenait aux faits qui viennent d'être rappelés, il faudrait, nécessairement, que toute eau naturelle, limpide, fût ou bleue, ou verte, dès qu'elle se présenterait en masse suffisante, c'est-à-dire en couche d'environ un mètre d'étendue, et cela sans que la profondeur doive être notable ; on le voit bien dans nombre de rivières et même de ruisseaux des Alpes.

L'observation nous apprend cependant que cette conclusion est très-souvent en défaut : il y a des eaux limpides qui sont absolument incolores. Je citerai surtout l'eau de l'Amblève et de l'Ourthe, dans les parties de leurs cours où ces rivières ne sont pas souillées par l'industrie. Probablement en serait-il de même de l'eau de toutes nos rivières et de nos ruisseaux belges, si celle-ci n'était pas contrainte d'aider les industriels dans leur travail.

Plus généralement, on peut dire que les cours d'eau dont l'origine n'est pas dans la région des neiges perpétuelles et des glaciers n'ont qu'exceptionnellement une couleur bleue ; souvent ils ont une teinte verte, mais plus souvent encore ils sont incolores ou d'un aspect plus ou moins sombre dans leurs parties profondes. C'est cette absence de couleur ou, si l'on préfère, la discontinuité du phénomène de coloration qui fait la grande difficulté du problème qui nous occupe. Berzelius a déjà appelé l'attention sur ce point lorsqu'il a rendu compte, en 1828 [1]), d'un travail que H. Davy avait fait sur la question de la couleur de l'eau, travail dans lequel le célèbre chimiste anglais démontrait, pour la prémière fois, que l'eau pure est bleue. Les remarques de Berzelius sont si frappantes qu'il y a lieu de les reproduire in extenso.

Je traduis textuellement :

„Sans vouloir contester la justesse de cette explication „(celle de Davy), je ne puis me déclarer convaincu de son

---

[1]) **Jahresbericht für Chemie, etc., T. IX, p. 207 (édité en 1830).**

Digitized by Google

„exactitude, car s'il en était ainsi (si l'eau était bleue), il „devrait y avoir quelque chose en état de lui enlever sa „couleur. On sait que le lac de Wettern, en Suède, a une „couleur plus claire que celle que l'on observe d'ordinaire „dans d'autres lacs. Sur les rives très escarpées, au pied de „l'Omberg, le fond du lac est formé de bandes de roches „calcaires dénudées. Quand l'eau est calme et que le soleil „donne, on peut encore distinguer des objets sur le fond „à 32 pieds de profondeur, sans que l'oeil ne découvre le „moindre vestige de bleu : tout est clair et incolore, comme „si on regardait à travers un verre de cristal. A cette pro- „fondeur la couleur bleue du lac de Genève aurait absorbé „toute la lumière, et combien l'eau de la Motala ne diffère- „t-elle pas, à sa sortie du lac de Wettern, de l'eau du „Rhône où celui-ci s'échappe du lac Genève ! Les petits „lacs de Dalarna, que traverse la rivière Fahlu, se distin- „guent par la pureté de leurs eaux qui ne sont troublées „par aucun réactif, et cependant ces eaux ne montrent pas „non plus, quand on les regarde en masse, la moindre „pointe de bleu ou de vert. Il reste donc toujours à répondre „à la question de savoir pourquoi l'eau pure des glaciers „est si fortement bleue déjà à 2 pieds de profondeur, tandis „qu'il existe d'autres eaux pures n'ayant aucune couleur, „même en masse profonde."

J'ai tenu à m'assurer si l'aspect du lac de Wettern répond encore aujourd'hui aux observations de Berzelius. Je dois à l'obligeance de M. le professeur P. Pettersson, de Stockholm, les renseignements suivants qui émanent de personnes connaissant bien ce lac : „d'après M. L. Olin, „Avocat, qui est originaire d'une des iles du lac, l'eau est „claire comme du cristal „*Krystallclar*" au point qu'il n'est „pas possible de définir sa couleur. Son jugement se base „sur le fait que, par un temps calme, on distingue nette- „ment de petits objets à de grandes profondeurs. M. Olin „a plongé souvent, aussi profondément que possible et il a „vu, chaque fois, les objets placés au dessus de la surface

Digitized by Google

„de l'eau, *avec leur couleur naturelle*. Quand le ciel est nuageux, „la surface de l'eau est grise ; au soleil elle est bleue ou „verte."

D'autre part M. Lindberg, qui a navigué sur le lac pendant de nombreuses années en sa qualité de capitaine d'un bateau à vapeur, a fourni les mêmes renseignements sur la clarté de l'eau, surtout pour la partie *nord* du laç près de sa décharge dans la *Motala*. Mais l'eau n'est claire et transparente que là où le fond est de sable ou de pierre. Il dit que l'on peut compter alors les cailloux à une profondeur de 12 à 14 pieds et il ajoute qu'il est parfois impossible de voir à travers l'eau du lac, même quand le soleil donne, et cela aux places où l'eau est, à d'autres moments complètement transparente. M. Lindberg attribue la cause de ce phénomène aux courants qui se produisent quelquefois dans les couches profondes.

Enfin, M. Witt, Assistant de M. O. Petterson, a constaté, à l'occasion de sondages entrepris dans le lac de Wettern, que la transparence n'est pas toujours la même et que la couleur change par places surtout avec l'intensité de l'éclairage.

En résumé, si l'observation de Berzelius n'est pas controuvée, il n'en est pas moins vrai que l'absence de coloration du lac n'est pas constante. On doit donc en chercher la cause dans l'action variable d'un facteur étranger à l'eau. L'objet de la présente note est de répondre à la question de Berzelius tout en tenant compte des variations d'aspect que les eaux peuvent présenter.

On le verra, la solution du problème est d'une simplicité étonnante ; elle s'adapte entièrement à l'explication que j'ai donnée de l'apparition de la couleur verte dans certaines eaux, car elle n'est qu'une conséquence nécessaire de la présence d'un trouble réel d'espèce déterminée. Elle peut donc être regardée comme la confirmation des considérations que j'ai fait valoir sur le problème de la couleur des eaux.

Voici le fait nouveau et ses relations avec les observations antérieures.

Digitized by Google

J'ai montré, il y a un an[1]), l'influence de l'hydrate ferrique colloïdal sur la couleur de l'eau ; il suffit que celle-ci en renferme moins d'un dix-millionième de son poids pour paraître verte ; une proportion plus forte de composé ferrique la rend de plus en plus jaune. Si les eaux de la nature qui renferment cependant une plus grande quantité de fer ne sont pas toutes jaunes ou brunes, c'est que ces composés du fer ne sont pas à *l'état ferrique* ; ils sont continuellement ramenés à l'état ferreux, par l'action combinée des matières humiques et de la lumière solaire. Les sels ferreux ont, comme on sait, une coloration sans importance ici.

Plus récemment[2]), j'ai fait voir, à l'occasion de recherches sur les matières colorantes des terrains de sédiment et sur l'origine probable des roches rouges, que l'hydrate ferrique qui a échappé à l'action réductrice des matières humiques perdait lentement son eau d'hydratation au sein des sédiments et, passant alors de la couleur jaune d'ocre au rouge vineux, il colorait les roches et les terrains en rouge, comme si ceux-ci avaient été saupoudrés de matière colorante.

Or, si l'on fait macérer, à chaud, une roche rouge (du schiste dévonien, par exemple) dans une solution concentrée de potasse caustique que l'on renouvelle de temps en temps, on arrive, au bout de quelques semaines, à enlever l'acide silicique de la roche et à ne plus avoir qu'une boue formée de sable plus ou moins fin, auquel se trouvent mêlées des particules d'oxyde ferrique (hématite) rouge violacé, d'une ténuité extrême.

En lavant la masse à l'eau pure, par décantations répétées, il arrive un moment où la matière colorante rouge ne se dépose plus, même après un repos durant plusieurs mois. On a alors, à l'état concentré, un milieu trouble formé de

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e Serie, T. XXXIV, p. 578. 1897

[2]) Ce Recueil, T. XVII, p. 202; 1898.

Digitized by Google

particules solides d'un rouge vineux et de dimensions si petites qu'il est difficile de les distinguer à l'aide d'un microscope grossissant cent cinquante fois.

Ces particules si ténues ne sont sans doute autre chose que les poussières de l'époque dévonienne rendues à la liberté. En évaporant 10 centimètres cubes de ce liquide trouble, dans une capsule en platine, j'ai obtenu un résidu pesant 0.0125 gr ; chaque goutte contient donc approximativement six centièmes de milligramme d'oxyde ferrique, en comptant vingt gouttes par centimètre cube.

Eh bien, si l'on mêle à de l'eau pure, bleue, quelques gouttes seulement de ce liquide trouble, la clarté de l'eau n'en paraît pas atteinte ; mais si on examine ensuite le liquide sous grande épaisseur (dans un tube de 6 mètres), on constate, dans le cas où la proportion du trouble est convenable, la disparition complète de toute couleur bleue ; le liquide, toujours d'apparence limpide, se montre tout au plus, sous cette épaisseur, un peu assombri.

Au lieu de ce trouble ainsi préparé, on peut se servir aussi de celui qui se forme lorsque l'on traite la carnallite par l'eau et que l'on élimine le sel dissous à la suite d'un lavage par décantations successives.

La préparation est plus commode, mais le trouble est ici moins persistant, parce que l'oxyde ferrique se prend aisément en flocons et qu'il est bien moins fin que celui des roches dévoniennes.

Si la proportion de trouble d'oxyde ferrique est trop faible, l'eau conserve une teinte d'un vert jaunâtre, rappelant tout à fait certaines eaux naturelles, par exemple celles de la Meuse en amont de la région industrielle du pays. Il suffit toutefois de quantités extraordinairement faibles d'hématite pour supprimer le bleu de l'eau.

Si la proportion de trouble est au contraire trop forte, l'eau se montre de plus en plus sombre, jusqu'à devenir opaque (dans le tube de 6 mètres), mais elle ne devient pas rouge par transparence ; le rouge n'apparaît que par

Digitized by Google

la réflexion de la lumière, c'est-à-dire lorsque l'on regarde un tube débarassé de sa gaine opaque, en plaçant l'oeil de manière que le rayon visuel r a s e la surface du tube.

Enfin, voici une observation qui est peut-être de nature à fournir quelques renseignements sur la manière optique d'agir des troubles en général.

Pour supprimer la couleur bleue de l'eau, il n'est, naturellement, pas nécessaire de mêler la matière troublante au liquide : il suffit que la lumière passant par l'axe du tube de 6 mètres soit réfléchie sur un plan enduit de poudre fine d'hématite. Le fait paraît clair ; néanmoins, il faut prendre une précaution spéciale qui renferme précisément le point que je désire mettre en évidence.

Si l'on dépose sur un plan de porcelaine blanche le liquide trouble rouge en quantité telle que la partie de la surface utilisée pour la réflexion de la lumière ne renferme pas plus d'hématite que l'eau pur n'en doit recevoir pour éteindre le bleu, et qu'on laisse sécher, on obtient une surface rosée, qui ne renvoie cependant pas assez de lumière rouge pour supprimer la couleur bleue de l'eau. Ce résultat incomplet démontre donc qu'une réflexion unique à la surface du trouble ne suffit pas pour éteindre le bleu, alors que l'effet est cependant complet quand les grains du trouble sont en suspension dans l'eau.

Pour réussir, il faut, de toute nécessité déposer sur le plan de porcelaine une couche beaucoup plus épaisse d'hématite broyée.

On doit conclure de cela que si, dans la nature, la lumière du jour se réfléchissait s e u l e m e n t u n e f o i s sur la surface des grains du trouble, l'extinction de la couleur bleue nécessiterait un trouble intense au point d'altérer, d'une manière très-visible, la transparence de l'eau. Au contraire, si la lumière t r a v e r s e l e t r o u b l e à la suite d'un grand nombre de réflexions sur les grains d'hématite, l'extinction du bleu pourra être complète alors que l'eau ne renfermerait que de rares particules rouges.

Digitized by Google

Cette remarque répond à une objection que M. R. Abegg a faite à ma manière de voir sur le rôle des troubles dans le phénomène de la génération de la couleur verte dans les eaux des lacs et des mers[1]), quand il dit que la lumière perçue par l'observateur ne traverse pas le trouble, mais qu'au contraire elle est réfléchie par celui-ci, et qu'on doit regarder tout le chemin parcouru par un rayon lumineux dans l'eau comme tracé dans un milieu exempt de particules réfléchissantes.

Conclusions.

Il résulte des faits précédents que la couleur bleue de l'eau trouve son complément dans la couleur de l'hématite.

Une eau tenant en suspension des particules, même invisibles, de cette substance, ne peut donc plus nous donner la sensation du bleu sitôt que la proportion des particules d'hématite est en rapport avec l'intensité du bleu.

Les grains microscopiques d'hématite se trouvant répandus dans presque tous les sols, les eaux terrestres ne pourront que rarement être des eaux bleues, quel que soit d ailleurs leur degré de pureté ou de limpidité apparente. Au contraire, les neiges des hautes cimes et les glaciers ne renferment pas d'hématite. Les poussières cosmiques dont on a signalé parfois la présence dans les champs de neiges perpétuelles, sont pour la plupart des grains de fer météorique doués d'autres propriétés optiques que l'hématite et ne pouvant entrer en ligne de compte ici. Les eaux descendant des glaciers et des neiges des cimes élévées, sont donc dans les meilleures conditions pour étaler leur couleur avec le moins d'altération.

---

[1]) Naturwissenschaftliche Rundschau, t. XIII, N°. 14, p. 169, 1898.

Digitized by Google

Le rôle des composés ferriques dans le phénomène de la coloration des eaux est tout différent selon que ces composés sont à l'état d'hydrate ou à l'état d'oxyde anhydre. A l'état d'hydrate, ils sont jaunes, comme toutes les combinaisons de Fe_2O_3 avec une proportion suffisante d'une combinaison oxygénée non chromogène[1]). Répandus en minime proportion dans l'eau, ils ont à lutter avec les matières humiques, ou, plus généralement, avec les matières organiques de l'eau, mais aussi longtemps qu'ils n'ont pas succombé dans la lutte, ils font virer la couleur bleue de l'eau au vert, au moins pour notre oeil. Quand, au contraire, les composés ferriques sont à l'état anhydre, ils ont une nuance rouge orange qui compense exactement le bleu de l'eau et ils ne sont plus soumis au travail réducteur des matières organiques. Leur présence se trahit par la suppression de la couleur bleue de l'eau.

Un mot encore.

Si les observations que je viens de faire connaître ne prouvent pas directement la présence de particules d'hématite dans les eaux incolores de la nature, elles établissent néanmoins un parallélisme si étroit entre les expériences du laboratoire et les faits de la nature, que je ne puis me défendre de regarder comme fondée la réponse qu'elles apportent à la question déjà posée par Berzelius en 1828, au sujet des eaux incolores de la Suède.

Liège, Octobre 1898.

Institut de chimie générale.

---

[1]) Voir mon travail sur les matière colorantes des terrains de sédiment, loc. cit.

Digitized by Google

EXTRAITS.

La solubilité et l'équilibre des sels haloïdes de l'argent dans quelques solutions,

PAR M. ERNST COHEN [1]).

M. Valenta avait conclu de ses expériences (Sitzungsber. der Wiener Akademie der Wissenschaften T. 103) que la solubilité de Ag Cl (Br, I) dans les solutions aqueuses de $Na_2 S_2 O_3$ (K C Az) ne correspond pas avec les formules :

$$(1) \quad 3\, Na_2 S_2 O_3 + 2\, Ag\,(Cl, Br, I) = (Ag\, S_2 O_3 Na)_2 \,.\, Na_2 S_2 O_3 + 2\, Na\,(Cl, Br, I)$$

et

$$(2) \quad 2\, KC\,Az + Ag\,(Cl, Br, I) = K\,Ag\,(C\,Az)_2 + K\,(Cl, Br, I)$$

M. Cohen démontre par l'expérience que les déviations trouvées sont dues à l'emploi d'un excès de sel haloïde, dont s'est servi M. Valenta.

En effet, en agitant une solution aqueuse de $Na_2 S_2 O_3$ avec du chlorure d'argent, en évitant l'excès du chlorure, celui-ci se dissout en formant le sel $(Ag\, S_2 O_3 Na)_2\, Na_2 S_2 O_3$. La réaction correspond alors quantitativement à l'équation (1).

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie 18, p. 61 (1895).

Digitized by Google

Ce sel complexe est décomposé par un excès de chlorure d'argent :

$$2\,(Ag\,S_2\,O_3\,Na)_2\,Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,Ag\,Cl = 3\,(Ag\,S_2\,O_3\,Na)_2 + 2\,Na\,Cl.$$

Le sel $(Ag\,S_2\,O_3\,Na)_2$ est peu soluble dans l'eau et se dépose de la solution.

La réaction avec le thiosulfate d'ammonium est parfaitement analogue.

Comme M. Valenta s'est servi d'un excès du chlorure d'argent, il a trouvé dans la solution dont il a fait l'analyse, trop peu d'argent.

Le thiosulfate de soude se combinant au chlorure d'argent selon la formule (1), il n'y pas de raison pour donner des tables spéciales de la solubilité du chlorure dans le thiosulfate comme M. Abney (Eder's Jahrbuch für Photographie 1, 40. 1889) l'a fait. D'ailleurs ces tables sont entièrement fausses. Les chiffres suivants pourront le démontrer :

Grammes de $Na_2\,S_2\,O_3\,.\,5\,H_2\,O$ dans 100 gr. d'eau.	Ag Cl dissous en gr. selon Abney.	Ag Cl dissous calculé selon l'équation (1).
2.08	0.29	0.80
4.16	0.64	1.60
6.24	0.88	2.40
8.35	1.26	3.21
16 70	2.54	6.42
20.83	3.28	7.99

Quant à la solubilité du Ag Cl dans le cyanure de potassium, M. Valenta avait trouvé qu'elle ne correspondait pas avec la formule

$$(3)\quad 2\,KC\,Az + Ag\,Cl = K\,Ag\,(C\,Az)_2 + K\,Cl$$

M. Cohen démontre par l'expérience que dans ce cas les

Digitized by Google

déviations, trouvées par M. Valenta s'expliquent également par l'emploi d'un excès du chlorure.

En effet, quand on dissout le chlorure dans une solution aqueuse de KC Az, en évitant un excès, la réaction correspond parfaitement avec l'équation (3). En ajoutant un excès de chlorure, celui-ci décompose le sel soluble $K\,Ag\,(C\,Az)_2$ en formant $Ag\,C\,Az + K\,Cl$. Ces deux corps en réagissant en sens inverse, produisent $Ag\,Cl$ et $KC\,Az$. Le cyanure de potassium dissout le $Ag\,Cl$ en partie, et il se forme du $KAg\,(C\,Az)_2$.

L'expérience démontre en effet, qu'il s'agit d'un équilibre

$$K\,Ag\,(C\,Az)_2 + Ag\,Cl \rightleftharpoons 2\,Ag\,C\,Az + K\,Cl.$$

Cette équation montre que M. Valenta, en travaillant avec un excès de chlorure, a dû trouver trop peu d'argent dans la solution analysée, parce qu'une partie de l'argent, dissoute d'abord en forme de $K\,Ag\,(C\,Az)_2$, a été précipitée en forme de $Ag\,C\,Az$, qui est resté sur le filtre.

Comme cet équilibre sera déplacé par la température, les solubilités trouvées par M. Valenta seront variables avec celle-là. C.

Sur la loi de dilution des sels,

PAR *M.* J. H. VAN 'T HOFF [1]).

La formule de M. Ostwald

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_\nu}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_\nu}{\lambda_\infty}\right)\nu},$$

[dans laquelle λ_ν est la conductibilité moléculaire pour la

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie 18 p. 300 (1895).

Digitized by Google

concentration ν (1 gramme-molécule dans ν litres), $\lambda\infty$ celle correspondant à une dilution très grande] est seulement applicable aux corps qui sont faiblement dissociés dans leur solution aqueuse.

Au contraire les électrolytes forts, comme H Cl, H N O_3, K Cl, etc. ne suivent pas cette loi.

Or M. Rudolphi avait trouvé (Zeitschrift für phys. Chemie, 17, 385 (1895) qu'en remplaçant dans l'expression ci-dessus ν par $\sqrt{\nu}$ la concordance entre l'expérience et le calcul était assez satisfaisante dans beaucoup de cas où il s'agit d'électrolytes fortement dissociés.

M. van 't Hoff change tant soit peu la formule de M. Rudolphi, de sorte que celle-ci devient extrêmement simple.

Dans la formule de M. Ostwald

$\frac{\lambda\nu}{\nu\lambda\infty}$ représente la concentration des ions . . . . (C_i).

$\frac{1-\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}}{\nu}$ représente la concentration du sel non-dissocié (C_s).

Donc la formule originale peut s'écrire :

$$\frac{C_i^2}{C_s} = \text{constante.}$$

Le changement de M. v. 't Hoff consiste en ce qu'il met au lieu de

$\left(\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}\right)^2$ dans la formule de M. Rudolphi $\left(\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}\right)^{3/2}$

Celle-ci devient alors :

$$\frac{\left(\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}\right)^{3/2}}{\left(1-\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}\right)\sqrt{\nu}} = \text{constante, or } \frac{\left(\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}\right)^3}{\left(1-\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}\right)^2\nu} = \text{constante}$$

d'où $$\frac{C_i^3}{C_s^2} = \text{constante.}$$

Digitized by Google

Les tables qui suivent dans le mémoire, calculées suivant cette formule démontrent qu'il y a une meilleure concordance entre le calcul et l'expérience, que dans le cas où l'on se sert de l'expression de M. Rudolphi.

C.

Le coëfficient de partage lors de l'absorption des solutions par les corps solides,

PAR *M.* J. M. VAN BEMMELEN [1]).

M. G. C. Schmidt avait déduit des expériences de l'auteur (Journal für pract. Chemie **23**, 324 et 379), que le coëfficient de partage entre $Si\,O_2$ et l'eau serait constant.

M. van Bemmelen s'oppose à cette conclusion : ni dans le cas de l'anhydride silicique, ni dans les autres cas examinés l'absorption des solutions suivit la loi de Henry $\left(\frac{C^2}{C_1} = \text{constante}\right)$. Des expériences sur l'absorption des acides, des alcalis, des sels d'alcali par les hydrogels de l'anhydride silicique, de l'acide stannique, de l'acide métastannique (= l'acide stannique fortement modifié), du bioxyde de manganèse noir ou rouge, il était évident, que le pouvoir absorbant de chaque substance absorbante est variable avec le corps absorbé. Le coëfficient de partage n'est point du tout constant ; au contraire, c'était une fonction complexe de la concentration, dépendant d'ailleurs de la modification du colloïde et de la température.

Si le pouvoir absorbant est faible et qu'en même temps la concentration des dissolutions n'est pas grande (donc entre certaines limites de la concentration) le coëfficient de partage est approximativement constant.

---

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie **18**, p. 331 (1895)

Digitized by Google

C'est ce qui arrive pour l'acide silicique en présence d'acides et de sels en solution aqueuse. Déjà en 1881 (l. c.) l'auteur avait fait ressortir que ce cas était un cas spécial.

C.

Sur la question de l'existence des hydrates d'alcool,

PAR *M.* H. P. BARENDRECHT [1]).

Après avoir donné un aperçu historique, M. Barendrecht démontre que la détermination des constantes physiques (frottement interne, contraction maximale, densité, rotation électromagnétique, constante diélectrique des mélanges d'alcool et d'eau) ne suffit pas pour résoudre le problème s'il existe des hydrates d'alcool et quelle est leur composition.

D'après les faits déjà connus l'existence d'hydrates solides est très douteuse, à fortiori donc celle d'hydrates liquides.

Pour démontrer qu'il n'y a pas d'hydrates solides il y a deux façons d'opérer.

Suivant la voie directe l'on refroidit les mélanges d'alcool et d'eau en déterminant par l'analyse si le précipité est un hydrate ou non.

Quand on opère selon la manière indirecte, l'on se sert de l'influence caractéristique que la précipitation d'un hydrate solide exerce sur la courbe de congélation. La déposition d'un hydrate est accompagnée d'un point de rebroussement plus ou moins accentué. (Voyez Bakhuis Roozeboom, ce Rec. T. VIII, 1; Pickering, Journ. chem. Soc. Transactions, (1890), 339).

Les recherches de MM. Raoult, Pickering, Pictet, Wroblewsky et Olszewsky avec les mélanges jusqu'à 80 p. 100 d'alcool rendent l'existence des hydrates $C_2H_6O . 12 H_2O$

---

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie **20**, p. 234 (1896).

Digitized by Google

et $C_2 H_6 O . 3 H_2 O$ très invraisemblable, tandis que M. Mendeleeff prétend les avoir préparés.

Le but de M. Barendrecht était donc de prouver directement la déposition d'hydrates solides, s'ils en existent.

Les mélanges d'alcool et d'eau de compositions différentes furent refroidis par un mélange de glace et de chlorure de sodium ou par l'acide carbonique solide et l'éther. De cette façon l'on put opérer jusqu'à — 80°.

Les cristaux, qui se déposaient des solutions diluées montraient la forme ordinaire de la glace qui cristallise de solutions quelconques ; cependant en refroidissant jusqu'à — 40° l'on observait dans le mélange d'autres cristaux de forme régulière, hexagonale, d'un blanc laiteux. Le diamètre en était environ d'1 min.

L'isolation de ces cristaux était très difficile, comme l'eau-mère était à cette température bien sirupeuse. D'ailleurs les cristaux n'étaient pas compactes, mais radiés.

Pour séparer la partie cristallisée de l'eau-mère, M. Barendrecht se servit d'un appareil spécial. D'un mélange de 55 p. 100 d'alcool se déposaient des cristaux dont l'analyse accusait 37 p. 100 d'alcool.

Comme l'hydrate $C_3 H_6 O . 3 H_2 O$ contient 46 p. 100 d'alcool, il est démontré que les cristaux isolés ne sont pas ceux de cet hydrate. La masse cristalline était de la glace, sous une forme, que l'on retrouve quelquefois dans les cristaux de neige. En opérant avec un mélange de 75 p. 100 d'alcool l'on obtint une nouvelle forme cristaline, cependant toute autre que dans le cas précédent. Avec un mélange de 50 p. 100 d'alcool les mêmes cristaux se déposaient quelquefois.

Apparemment c'étaient des cubes ; cependant une observation détaillée les fit reconnaître pour des squelettes.

Tandis que la glace ordinaire, hexagonale est biréfringente dans la lumière polarisée, ces cristaux étaient isotropes.

De ces observations on aurait pu conclure à l'existence

Digitized by Google

d'un hydrate. Or dans la littérature on trouve des indications d'une même forme réguliere (d'une dimorphie) de la glace elle même.

Il fallait donc établir si les cristaux réguliers, qui s'étaient déposés des mélanges de 50 à 75 p. 100 d'alcool, étaient de la glace régulière.

D'autres mélanges aqueux furent examinés pour déterminer si dans ces mélanges une déposition de pareils cristaux avait eu lieu. En effet l'on obtint des mélanges avec les alcools propylique, isopropylique, allylique et l'aldéhyde la forme correspondante ; elle était le plus évident dans l'aldéhyde humide.

Le résultat de ces recherches est donc qu'il se dépose des mélanges d'alcool et d'eau jusqu'à 75 p. 100 ($C_2 H_6 O$. 99 $H_2 O$), seulement de la glace et non pas d'hydrate. Tous les hydrates soupçonnés qui contiendraient plusieurs molécules d'eau, en présence d'une molécule d'alcool, ne peuvent être isolés à l'état solide. Comme nous l'avons vu il est donc très-invraisemblable qu'ils existent comme tels dans les solutions. C.

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le dosage des pentosanes,

PAR *M.* W. L. A. WARNIER.

Pendant un examen détaillé de différentes espèces de café, plus spécialement des différences existant entre le café de Libéria et celui de l'Arabie, que j'ai exécuté dans le courant de cette année au Laboratoire du Musée colonial de Harlem sous la direction de M. le Dr. M. Greshoff, examen dont j'espère bientôt publier ailleurs les résultats, mon attention se fixa sur le dosage de la teneur en pentosane.

Le nom de pentosane ou gomme de bois désigne une matière gommeuse, ou plutôt tout un groupe de matières gommeuses, répondant à la formule $C_5 H_8 O_4$, qui, en s'assimilant les éléments de l'eau, forment une pentose qui présente quelque analogie en propriétés avec les sucres.

M. König [1]) distingue des pentosanes solubles et insolubles. Il a trouvé dans ses recherches sur la cellulose que le résidu, obtenu dans le dosage de la cellulose selon la méthode dite „Weender", qu'on fait entrer en ligne de

[1]) Zeitschr. f. Unters. der Nähr. u. Genussm. 1898 No. I.

Digitized by Google

compte comme cellulose, contient encore une quantité considérable de pentosane, et il indiqua pour cette cause une nouvelle méthode de dosage de la cellulose.

En exécutant de tels dosages de pentosane dans le café il me semblait désirable de rechercher si quelques-uns des principes constituants des plantes généralement répandus influençaient dans les conditions du dosage de pentosane, sur la précision des résultats obtenus.

Comme introduction je rappellerai en abrégé les méthodes qui ont servi au dosage des pentosanes dans les dix années qu'on s'est occupé de la recherche de ces corps tellement répandus.

Les matériaux qu'on a employés principalement dans ces recherches se composent de différentes espèces de bois et de paille, de gomme, de fécule et d'amidon. Dans les dernières années cependant on a trouvé aussi des pentosanes dans des fruits et des graines, et M. Tollens a démontré leur présence dans des essences et des huiles [1]).

Les différentes méthodes de dosage s'accordent toutes sur ce point, qu'on distille la matière à examiner avec de l'acide chlorhydrique de 12 p. 100 et qu'on dose le furfurol obtenu dans le liquide qui a passé.

M. Günther [2]) le fit par titrage avec l'acétate de phénylhydrazine, en employant l'acétate d'aniline comme indicateur M. Stone [3]) procéda de la même façon, mais se servit comme indicateur de la liqueur de Féhling, tandis que M. Chalmot [4]) pesa la furfurolphénylhydrazone obtenue.

M.M. Tollens et Flint [5]) ont examiné et critiqué les

---

[1]) Des indications plus détaillées sur la valeur des pentosanes et la nécessité de les doser dans les matières alimentaires à côté des hexosanes, ont été données par M. B. A. VAN KETEL. Tijdschrift voor Chem. Pharm. en Toxic. 1897. VII.

[2]) Ber. 24, p. 3575.

[3]) Ber. 24, p. 3019.

[4]) Ber. 24, p. 3575.

[5]) Ber. 24, p. 3575.

Digitized by Google

deux méthodes. Ils trouvèrent que celle de M. Günther donne des résultats trop forts à cause des petites quantités d'acide lévulinique et d'acétone, qui se forment en même temps dans la distillation. Ces impuretés n'ont pas d'influence dans la méthode par pesage, parce que les phénylhydrazones de l'acide lévulinique et de l'acétone sont beaucoup plus solubles que la furfurolphénylhydrazone, qui elle-même est à peu près insoluble.

Une autre faute, inhérente à la méthode de M. Günther, réside dans les grandes quantités de chlorure de sodium qui se forment dans le distillat en le neutralisant par la soude ; elles ont une influence sur la solubilité de la furfurolphénylhydrazone produite. La grandeur de cette faute peut être déduite de plusieurs expériences, et on peut alors appliquer une correction aux résultats des dosages.

La méthode un peu embarrassante du dosage de furfurol a été beaucoup simplifiée par M. Councler [1]). Il ajoute au distillat un excès de phloroglucine dissoute dans de l'acide chlorhydrique de 12 p. 100, et pèse ensuite le précipité obtenu. Ce précipité noir cependant se dissout un peu dans le liquide et c'est à cause de cela qu'en calculant la quantité de furfurol on ne se sert pas du facteur théorique, mais de facteurs établis par M. Councler selon la quantité trouvée de phloroglucide, p. e.

pour un précipité d'environ	0.2 gr.	du facteur	2.12
„ „ „ „	0.05—0.1 gr.	„	2.05
„ „ „ „	0.025 gr.	„	1.98

Il emploie 5 gr. de matière et distille jusqu'à ce que le distillat ne se colore plus en rouge par l'acétate d'aniline.

En appliquant cette méthode M. Councler trouva que l'aubier de sapin fournit 3.4 p. 100 de furfurol, le bois parfait (duramen) 3.7 p. 100, l'aubier de chêne 9.5 p. 100 et le bois parfait 10 p. 100, tandis que M. Tollens

---

[1]) Chem. Zeit. 1894. N°. 51.

Digitized by Google

démontra de la façon indiquée ci-dessus la production de 4.9 p. 100 de furfurol par le bois de sapin. M. Tollens indique encore

pour la gomme de cérisier		51.96	p. 100	de	pentosanes
„ „ „	adragante	32.81	„	„	„
„ l'agar-agar		1.78	„	„	„

tandis que M. van Ketel l. c. obtint respectivement 46 p. 100, 29 p. 100 et 1 p. 100 avec les mêmes matériaux, en employant la méthode à la phloroglucine.

Dans les expériences décrites ci-après j'ai suivi la méthode de M. Councler, et en premier lieu j'ai examiné comment se comportent la saccharose, la glucose et la fructose dans ces conditions; car les hydrates de carbone produisent aussi du furfurol quand on les distille avec de l'acide chlorhydrique, et il n'était donc pas invraisemblable, que la présence de grandes quantités de ces corps dans une matière à examiner eussent quelque influence sur le nombre indiquant la teneur en pentosane.

Dix grammes environ de sucre de canne de commerce furent dissout en 500 c. c. d'acide chlorhydrique de 12 p. 100 (p. s. 1.06), puis on en distilla 300 c. c. En recueillant ce qui passa en parties, j'ai observé que la quantité principale du furfurol se trouvait dans les premiers 200 c. c., que les 100 c. c. suivants n'en contenaient que très peu, tandis que les derniers 100 c. c., quoique fournissant une indication de la présence du furfurol avec l'acétate d'aniline, ne produisirent aucun précipité avec la solution chlorhydrique de phloroglucine même après deux jours. Je pus constater en outre que pendant que la majeure quantité du furfurol passait, la couleur du liquide devenait de plus en plus foncée; mais avant que des particules de charbon se déposèrent, tandis qu'à la fin il ne distilla que de l'acide chlorhydrique. Au distillé obtenu j'ajoutais 10 c. c. de phloroglucine chlorhydrique (5—100), et après 12 heures un précipité noir de furfurolphloroglucide s'était déposé,

Digitized by Google

correspondant à 0.257 p. 100 de furfurol fourni par la saccharose. La glucose ordinaire de commerce fournit de la même façon 0.413 p. 100 de furfurol.

Afin de rechercher si les sucres chimiquement purs fournissent encore du furfurol j'ai préparé [1]), au moyen d'alcool absolu, la saccharose, la glucose et la fructose à l'état pur. Pour la saccharose j'ai employé le Mélis excelsior de W. S. R. dont la teneur en saccharose pure est de 99.85 p. 100. Une seule recristallisation élevait la richesse du produit jusqu'à 99.95 p. 100. Pour la glucose une seule cristallisation de la glucose américaine (contenant 97 p. 100 de glucose anhydre pur) dans l'alcool absolu suffisait, et pour la fructose j'ai pris la diabétine de Schéring, une fois recristallisée par l'alcool absolu. Pour comble je les ai purifiées toutes les trois encore une fois de la même façon.

L'analyse élémentaire de la saccharose fournit les chiffres suivants.

trouvé			calculé
I	II		
6.8	6.5	H	6.4
42.0	41.9	C	42.1

celle de la fructose

trouvé		calculé
6.5	H	6.7
40.4	C	40.0

Avec la glucose j'ai encore préparé la phénylglucosazone, dont le point de fusion se trouvait à 204°.

Comme on ne trouve dans la littérature que très peu de dosages de pentosane, j'ai cru utile de réunir dans la table suivante les résultats des 21 dosages que j'ai exécutés.

---

[1]) Selon les indications que M. W. Alberda van Ekenstein a eu l'extrême obligeance de fournir. Les chiffres de la teneur en saccharose du Mélis excelsior W. S. R. (marque de commerce) et du produit recristallisé sont également de M. Alberda van Ekenstein.

Digitized by Google

N°	MATIÈRE.	Quantité employée en gr.	p. 100 furfurol-phloroglucide.	p. 100 furfurol.	p. 100 pentosane [1].
1	Saccharose de commerce.	10.071	0.526	0.257	0.472
2	„ purifiée dans le labor . . .	24.405	0.196	0.095	0.175
3	„ „ „ „ „ . . .	5.229	0.478	0.241	0 444
4	Glucose de commerce.	10.636	0.846	0.413	0.759
5	„ purifiée dans le labor.	10.185	0.488	0.238	0.438
6	„ „ „ „ „	5.230	0.458	0.231	0.425
7	Fructose (de la diabéti e de Schéring) .	24.308	0.708	0.333	0.614
8	„ une fois purifiée dans le labor	5.515	0.471	0.229	0.423
9	„ deux „ „ „ „ „	22.017	0.404	0.197	0.362
10	„ „ „ „ „ „ „	5.088	0.378	0.188	0.347
11	Dextrine de commerce	24.208	2.548	1.202	2.21
12	„ „ „	5.251	6.989	3.296	6.06
13	Gomme adragante [2]	1.901	39.556	18.658	34.33
14	„ „	1.507	40.810	19.250	35.42
15	Cacao de Java (fèves)	5.013	2.872	1.355	2.49
16	Cacao van Houten (en poudre)	5.250	3.085	1.455	2.68
17	Thé de Java (Flowery Pecco).	5.043	3.430	1.618	2.98
18	Café arabe (Malang) non torréfié . . .	3.175	5.259	2.481	4.56
19	Café de Libéria „ „ . . .	2.045	5.036	2.457	4.52
20	Café arabe (Malang) torréfié	5.313	3.425	1.616	2.97
21	Café de Libéria „	3.877	2.631	1.283	2.36

Ces dosages jettent d'abord quelque jour sur la richesse en pentosane du café, du thé et du cacao. Il en résulte encore :

1°. que les hexosanes, dans les conditions de dosage des pentosanes, produisent du furfurol, ne fut-ce qu'en très

[1]) Pentosane = 1.84 × furfurol.

[2]) Comparez les chiffres trouvés par M. Tollens et par M. van Ketel, cités à la page 380.

Digitized by Google

petites quantités. Deux explications sur la cause de cette production sont possibles : *a*. Le furfurol se forme par une légère charbonnification, qui est restreinte à un certain degré par la température atteinte par le liquide ; *b*. La production du furfurol doit être attribuée à des traces d'impuretés, non complètement éliminées des sucres par le traitement à l'alcool absolu. La diminution de la teneur en pentosane par des purifications répétées pourrait être alléguée en faveur de cette opinion. Quant aux déviations très fortes des Nos. 2, 7 et 12, je n'ai pu leur trouver aucune explication.

2°. La valeur du dosage des pentosanes reste un peu incertaine, puisqu'on n'a pas isolé ni nalysé dans chaque cas la pentosane ou la pentose qui y correspondent.

3°. La manière de doser les pentosanes aujourd'hui en vigueur présente des sources de fautes tant par les manipulations que par ce qui a été dit au N°. 1.

4°. Il paraît possible que dans la purification des sucres on éloigne une matière riche en pentosane ; mais pour en donner la preuve il faudrait un examen détaillé de cette matière d'abord isolée.

Harlem, Décembre 1898.

Laboratoire chimique du Musée colonial.

Digitized by Google

Recherches sur les alcools nitrés,

PAR M. JOSEPH MAAS.

Sur les dérivés du bromo-nitro-méthane $H_2C—Br(NO_2)$ [1].

M. le professeur L. Henry a fait connaître depuis quelques années, par lui-même et par ses élèves, les produits de la condensation des paraffines nitrées avec les aldéhydes aliphatiques.

Je me suis occupé, à son invitation, des dérivés de cet ordre correspondant au *bromo-nitro méthane* $H_2C—Br(NO_2)$.

J'ai préparé le bromo-nitro-méthane par la méthode indiquée par M. J. Tscherniak [2] : réaction du brome sur le dérivé sodé du nitro-méthane.

Je ferai remarquer que l'emploi de l'éthylate de sodium dissous dans l'alcool est préférable, pour obtenir celui-ci, à l'emploi de la solution alcoolique de soude caustique. On introduit ce sel sodé bien sec, par petites portions successives, dans la quantité nécessaire de brome — molécule pour molécule — refroidi de temps en temps. On décolore le bromo-nitro-méthane au moyen de la solution des réactifs sulfureux, SO_2 ou sulfites acides.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXVI, N°. 9—10, pp. 294—312, 1898.

[2]) LIEBIG'S Annalen der Chemie, t. CLXXX, p. 129 (année 1875).

Digitized by Google

La liqueur aqueuse devenant acide, à la suite de la disparition du brome, une partie du produit formé entre en dissolution ; la saturation de cette solution acide par $NaHCO_3$ en détermine la précipitation intégrale. En procédant ainsi, on arrive à un rendement d'environ 80 p. 100 du rendement théorique.

Le bromo-nitro-méthane constitue un liquide incolore, d'aspect plus ou moins huileux, d'une odeur très irritante insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther. Il bout à 147°—149° sous la pression ordinaire.

Selon la règle établie par M. Louis Henry, la capacité de condensation des nitro-paraffines avec les aldéhydes inférieures est déterminée par le nombre des atomes d'hydrogène fixés sur l'atome de carbone auquel est attaché le radical *nitryle* $—NO_2$ et égale à ce nombre.

Alors qu'elle est *multiple*, cette aptitude à la condensation, comme la saturation des bases et des acides polyvalents, peut s'exercer de deux manières : en une seule fois et totalement, ou bien incomplétement et d'une manière successive.

Cela étant, alors que la capacité de combinaison du nitro-méthane est égale à *trois*, celle du bromo-nitro-méthane n'est que *deux* ; et elle doit pouvoir s'exercer en deux temps ou deux phases successives, donnant successivement un dérivé mono-aldéhydique et un dérivé bi-aldéhydique.

On prévoit même que les dérivés bi-aldéhydiques peuvent être de deux sortes :

a) *Simples*, correspondant à deux molécules d'une même aldéhyde ;

b) *Mixtes*, correspondant à deux molécules d'aldéhydes différentes.

Ces données générales ont été vérifiées par l'expérience d'une manière complète.

Avant d'en faire l'exposé dans les faits particuliers, je ferai remarquer qu'il semble que le pouvoir réactionnel du nitro-méthane a perdu de son intensité dans le bromo-nitro-

Digitized by Google

méthane, par suite de la présence d'un atome de brome à la place d'un atome d'hydrogène. Ce pouvoir additionnel est assez puissant dans le nitro-méthane, notamment vis-à-vis du méthanal, pour ne s'exercer que d'une seule manière, en une fois et complètement. Dans le bromo-nitro-méthane, au contraire, il ne s'épuise que progressivement.

PREMIÈRE PARTIE.

Condensation du bromo-nitro-méthane avec le méthanal $H_2C = O$.

A. — *Addition à une seule molécule de méthanal*

Il en résulte de l'*alcool* éthylique bromo-nitré $(HO)CH_2 - CH < {Br \atop NO_2}$ *ou* 1—1 *bromo-nitro éthanol.* Voici le fait :

Un mélange de 7½ grammes de la solution aqueuse d'aldéhyde formique à 40 p. 100 avec 14 grammes de bromo-nitro-méthane ne manifeste aucune réaction ; malgré l'agitation, la température reste constante et le liquide partagé en deux couches insolubles l'une dans l'autre. L'introduction d'un petit fragment de carbonate bipotassique dans la masse liquide suffit pour déterminer la réaction.

Celle-ci s'accomplit vivement, les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre et la température, qui était primitivement de 30°, s'élève jusqu'à 72°.

La réaction se fait suivant l'équation

$$CH_2Br(NO_2) + H_2C = O \quad = \quad \begin{array}{l} HC < {Br \atop NO_2} \\ \quad | \\ H_2C - HO \end{array}.$$

Le liquide homogène qui s'est formé après refroidissement est épuisé par l'éther.

Après distillation de l'éther au bain d'eau, le produite

Digitized by Google

brut restant est rectifié par distillation fractionnée sous pression réduite.

Les premières portions sont constituées d'éther et de bromo-nitro-méthane qui ont échappé à la réaction. On recueille ce qui passe entre 144° à 150°, sous pression de 45 millimètres.

Il reste un produit épais, sirupeux, qui par refroidissement devient solide. Cette masse, dissoute dans l'éther, cristallise lentement.

Ce produit sirupeux est en grande partie le produit de la condensation complète du méthanal avec le bromo-nitro-méthane

$$Br\,(N\,O_2) - C - (C\,H_2\,O\,H)_2.$$

Une seconde rectification du produit distillé donne un produit limpide passant entre 147° et 148°, sous une pression de 45 millimètres. Le rendement est d'environ 65 p. 100 du rendement théorique.

L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants :

I. 0.3008 gr. de substance ont donné 21.1 c. c. d'azote, sous la pression de 770 millimètres et à la température de 10°.

II. α) 0.6122 gr. de substance ont donné 0.6762 gr. d'Ag Br.

β) 0.5183 gr. de substance, suivant la méthode de Carius, ont donné 0.5765 gr. d'Ag Br.

III. α) 0.3009 gr. de substance ont donné 0.0948 gr. de $C\,O_2$ et 0.044 gr. de $H_2\,O$.

β) 0.2118 gr. de substance ont donné 0.0060 gr. de $C\,O_2$ et 0.0370 gr. de $H_2\,O$.

D'où l'on déduit :

	Trouvé.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
C	14.59	14.27	—	—	—	14.11 p. 100
H	2.81	2.24	—	—	—	2.41 „
N	—	—	8.50	—	—	8.23 „
Br	—	—	—	46.94	47.34	47.07 „

Le bromo-nitro-éthanol $Br(N\,O_2)\,C\,H - C\,H_2 - (O\,H)$ ainsi formé constitue un liquide plus ou moins épais, jaunâtre,

Digitized by Google

d'une odeur et d'une saveur piquantes ; sa vapeur irrite fortement les muqueuses de l'oeil et le liquide lui-même produit de violentes irritations à la peau et cause des douleurs très aiguës.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa densité à l'état liquide est égale à 2.084 à 10° ; il bout à 147°—148°, sous une pression de 45 millimètres.

Son indice de réfraction est de 1.52952 à la température ordinaire.

Le poids moléculaire a été déterminé suivant la méthode cryoscopique :

I. 0.2540 gr. de substance dissoute dans 20 centimètres cubes d'eau ont produit un abaissement du point de congélation de 0.16°.

II. 0.7213 gr. de substance dans les mêmes conditions ont produit un abaissement de 0 39°.

D'où l'on déduit :

	Poids moléculaire. Trouvé.	Calculé.
I.	147	170
II.	174	

Les propriétés du bromo-nitro-éthanol sont de deux ordres :

a) Celles qui tiennent à l'existence du composant *alcool* H_2C-OH ;

b) Celles qui tiennent à l'existence du composant *nitré*

$$HC < \begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix}.$$

A. — *Composant alcool* H_2C-OH.

J'ai constaté le caractère alcool dans ce composé par l'action de l'acide nitrique et de l'anhydride acétique, réactifs qui fournissent les éthers correspondants.

Digitized by Google

Éther nitrique Br (N O_2) C H — C H_2 (N O_3), *ou nitrate d'éthyle bromo nitré* 1—1.

Dans un mélange refroidi de deux parties d'acide nitrique ordinaire et de trois parties d'acide sulfurique du commerce, on introduit par petites portions le bromo-nitro-éthanol ; celui-ci se dissout.

Après quelques instants, un trouble se produit et une huile vient surnager.

Pour la débarrasser des acides, on la lave à l'eau, dans laquelle elle est insoluble.

Après plusieurs lavages, on la dessèche sur du chlorure de calcium. Je n'ai pas tenté la distillation de ce produit ; à cause de la présence simultanée de N O_3 et N O_2, il doit être instable.

Le nitrate de bromo-nitro-éthyle desséché et non rectifié constitue un liquide légèrement jaunâtre, plus ou moins épais.

Sa densité à la température de 11° est 2.438.

Le dosage de l'azote a fourni le résultat suivant :

0 3254 gr. de substance ont donné 35 c. c., 2 d'azote à la température de 10° et à la pression de 768 millimètres, ce qui correspond à

	Trouvé.	Calculé.
Azote p. 100	13.08	13.02

Éther acétique Br (N O_2) H C — C H_2 (C_2 H_3 O_2). *Acétate ou éthanoate d'éthyle bromo-nitré* 1—1.

Je me suis adressé, à l'exemple de M. Louis Henry, pour obtenir cet éther à l'anhydride acétique plutôt qu'au chlorure d'acétyle, le gaz H Cl pouvant réagir sur le groupement —N O_2.

Le mélange d'anhydride acétique et de bromo-nitro-éthanol, en quantités équimoléculaires, réagit à la température ordinaire et s'échauffe fortement. Après refroidissement, j'ai traité toute la masse par l'eau. Il se précipite une huile insoluble que j'ai lavée encore plusieurs fois dans l'eau.

Digitized by Google

Le produit a été distillé ; il bout de 138° à 142° sous la pression de 50 millimètres.

Cet éther exhale une odeur acétique ; c'est un liquide incolore qui, à la température de 11°, a pour densité 1.958

Le dosage de l'azote a fourni le résultat suivant :

0,4181 gr. de substance ont donné 23 c. c., 1 d'azote à 11° et sous une pression de 769 millimètres.

Ce qui correspond à :

	Trouvé.	Calculé.
Azote p. 100	6.63	6.60

En sa qualité d'alcool primaire, le bromo-nitro-éthanol doit fournir successivement par oxydation une aldéhyde, l'aldéhyde *bromo-nitro-acétique* $Br(NO_2)CH-CH=O$ et un *acide*, l'acide *bromo nitro-acétique* $Br(NO_2)CH-CO(OH)$.

Ces corps sont de ceux que l'on peut regarder à juste titre comme très intéressants. Je regrette de n'avoir pas été à même de m'occuper de leur préparation.

B. — *Chaînon bromo-nitré* $Br(NO_2)\underset{|}{C}H$.

Au chaînon bromo-nitré du nitro-éthanol se rattachent les propriétés qui tiennent à la présence des radicaux Br et NO_2, et celles qui tiennent à la présence de l'hydrogène.

1°. Aux radicaux Br et NO_2 je rattacherai l'action de l'eau. J'avais espéré pouvoir obtenir ainsi *l'aldéhyde glycolique* selon l'équation

$$(HO)CH_2-CH<\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix}+H_2O=(HO)CH_2-CHO+\begin{matrix}HBr\\HNO_2\end{matrix}.$$

Je suis autorisé à croire que les choses se passent ainsi, quoique je ne sois pas parvenu à isoler cette aldéhyde comme telle, malgré la quantité relativement notable — 12 grammes — de nitro-éthanol que j'ai consacrée à cet essai.

J'ai chauffé l'alcool bromo-nitro-éthylique avec plusieurs fois son volume d'eau en vase clos, à une température d'environ 135° à 140° pendant quelques heures.

Digitized by Google

L'alcool disparaît, les acides formés ont été neutralisés par du carbonate bipotassique.

Le liquide exerce une action fortement réductrice sur la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Je l'ai soumis à la distillation ; au produit distillé, j'ai ajouté une solution de bisulfite sodique. Après un certain temps, ce liquide fournit une belle cristallisation d'un composé sodique, renfermant à peu de chose près la quantité de sodium correspondant à la formule

$$S\,O_2 < \begin{matrix} O\,Na \\ C\,H\,(O\,H) - C\,H_2\,(O\,H). \end{matrix}$$

Le manque de matière ne m'a pas permis d'examiner à fond cette réaction.

2°. A la présence de l'hydrogène dans le composant $H\,C - Br\,(N\,O_2)$ se rattache le pouvoir additionnel du bromo-nitro-éthanol.

Ce pouvoir additionnel est égal à 1. J'en ai constaté l'existence vis-à-vis du *méthanal* $H_2\,C = O$ aq. et vis-à-vis de l'*éthanal* $H_3\,C - C\,H = O$aq.

B. — *Addition de deux molécules de méthanal*

$$H_2\,C - Br\,(N\,O_2) + 2\,C\,H_2 = O = \begin{matrix} H_2\,C - O\,H \\ | \\ C < \begin{matrix} Br \\ N\,O_2 \end{matrix} \\ | \\ H_2\,C - O\,H \end{matrix}$$

Le résultat de cette réaction est la production du *glycol triméthylénique* bromo-nitré 2—2, ou *propanediol bromo-nitré* 2—2.

A 14 grammes de bromo-nitro-méthane, j'ai ajouté une quantité de méthanal, en solution aqueuse de 40 p. 100, correspondant à 2 molécules.

L'introduction d'un fragment de carbonate bipotassique et l'agitation déterminent les deux composés à réagir, le

Digitized by Google

tout se dissout et la température s'est élevée de 28° jusqu'à 70°.

Le même produit se forme et dans les mêmes conditions, par la réaction sur l'éthanol bromo-nitré du méthanal en solution aqueuse, en quantité représentant une molécule. Il y a à noter que, cette seconde fois, la réaction du méthanal est moins vive que la première et l'élévation de température moins considérable.

On extrait du liquide aqueux le produit obtenu, par l'éther ; l'évaporation de celui-ci le laisse à l'état de beaux cristaux.

L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants :

I. 0,367 gr. de substance ont donné par la méthode de Carius 0,3089 gr. de Ag Br, d'où

	Trouvé.	Calculé.
Br p. 100	40.28	40

II. 0,3042 gr. de substance ont donné 17 c. c., 9 d'azote à la température de 10° et à la pression de 768 millimètrès, d'où

	Trouvé.	Calculé.
N p. 100	7.116	7 p. 100

Le propane diol-bromo-nitré 2—2 (H O) CH_2 — C Br (NO_2) CH_2 — O H ainsi préparé se présente sous forme de beaux cristaux incolores, transparents ; j'en ai obtenu qui mesuraient au moins 1 centimètre de côté ; ils ont, d'une manièr^e^ générale, la forme octaédrique.

Ce corps est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Son point de fusion est compris entre 106° et 107°

J'en ai déterminé le poids moléculaire selon la méthode cryoscopique.

I. 0.279 gr. de substance dissous dans 20 centimètres cubes d'eau ont déterminé un abaissement du point de congélation de 0.15°.

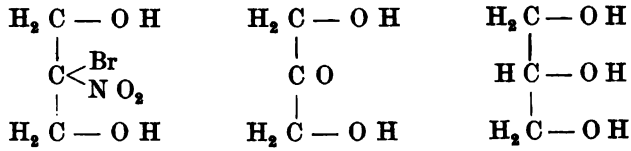
II. 0 4871 gr. dissous dans la même quantité d'eau ont déterminé un abaissement du point de congélation de 0.23°.

Digitized by Google

Ce qui correspond à

	Poids moléculaire. Trouvé.	Calculé.
I	176	200
II	200	

On remarquera que ce corps est très voisin de la dioxyacétone et par conséquent de la glycérine :



M. L. Henry[1]) a déjà fait connaître qu'il s'occupait d'effectuer ces transformations ; ainsi sera réalisée la synthèse directe et complète de la glycérine par la soudure des trois fragments monocarbonés qui la constituent.

DEUXIÈME PARTIE.

Condensation du bromo-nitro-méthane avec l'éthanal.

La condensation du méthane bromo-nitro avec une seule molécule d'éthanal a pour résultat la formation du *bromo-nitro* 3 *propanol* 2

$$CH_3 - CH - (OH) - CHBr(NO_2),$$

ou alcool isopropylique bromo-nitré aldéhydique.

La réaction est en tous points analogue à celle du méthanal ; elle s'opère dans les mêmes conditions et s'accompagne d'un dégagement de chaleur relativement considérable, susceptible d'élever la température de 45°—50° pour de médiocres quantités de matière.

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Berlin, t. XXX, p. 2206 (année 1897), et Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, t. XVI, p. 250 (année 1897).

Digitized by Google

Il y a seulement à remarquer que cette condensation monomoléculaire est plus aisée que celle du méthanal ; elle s'opérait avec celui-ci de deux façons à la fois ; alors même que l'on n'en employait qu'une seule molécule pour une de $H_2C - Br(NO_2)$, on obtenait tout à la fois un alcool *mono* et un alcool *biatomique* bromo-nitré. Avec l'éthanal, il n'en est pas ainsi. On obtient exclusivement ou presque exclusivement l'alcool monoatomique. On est donc autorisé à croire que l'aptitude réactionnelle de l'éthanal $CH_3 - CH = O$ est beaucoup moindre que celle du méthanal..

L'*alcool isopropylique bromo-nitré* $H_3C - CH - (OH) - CHBr(NO_2)$ est extrait de la masse liquide par l'éther. Après expulsion de celui-ci, on le soumet à la distillation sous pression raréfiée. Sa purification est des plus aisées et le rendement est voisin du rendement intégral.

L'analyse de cet alcool a fourni les résultats suivants :

I. 0.4181 gr. ont donné 23 centimètres cubes d'azote sous une pression de 769 m. m. et à la température de 10°.
II. 0.5719 gr. de substance ont donné 0. 5799 gr. de Ag Br.
III. 0. 3634 gr. de substance ont donné 0.3653 gr. de Ag Br.
IV. 0.3520 gr. de substance ont donné 0.1360 gr. de CO_2 et 0.0672 gr. de H_2O.
V. 0.4730 gr. de substance ont donné 0.1839 gr. de CO_2 et 0.0819 gr. de H_2O.

Ces chiffres correspondent à la composition centésimale suivante :

	Trouvé p. 100.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé p. 100.
C . . .	19.40	19.40	—	—	—	19.05
H . . .	3.46	3.80	—	—	—	3.26
Br . . .	—	—	43.15	42.80	—	43.48
N . . .	—	—	—	—	7.06	6.86

L'alcool *isopropylique bromo-nitré* $H_3C - CH - (OH) - CHBr(NO_2)$ constitue un liquide incolore, jaunissant à la lumière, quelque peu épais, à odeur faible, piquante, à saveur piquante.

Digitized by Google

Il irrite la peau, mais moins fortement que le nitro-bromo-éthanal $(HO) — CH_2 — CHBr(NO_2)$.

Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa densité à 10° est égale à 1.899.

Il bout sans décomposition à 149°—150° sous la pression de 42 millimètres.

Son indice de réfraction à la température ordinaire est 1.51728.

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique.

0.3015 gr. de substance ont déterminé un abaissement de 0.155° dans le point de congélation de 20 centimètres cubes d'eau.

Ce qui correspond à 183.82 ; la formule exige 184.

Le bromo-nitro-isopropanol $CH_3 — CH —(OH) — CHBr(NO_2)$, du chef du composant $HC — Br(NO_2)$, est susceptible de se condenser avec le méthanal, mais je ne suis pas parvenu à le condenser avec l'éthanal.

J'en ai préparé les dérivés *nitrique* et *acétique*.

a) Dérivé *nitrique* ou nitrate d'isopropyle bromo-nitré $H_3C — CH(NO_3) — CHBr(NO_2)$.

Il résulte de l'action du mélange nitro-sulfurique sur le nitro-propanol bromo-nitré.

On opère comme avec le bromo-nitro-éthanol.

L'analyse du produit formé et desséché a donné résultat suivant :

0.3064 gr. de substance ont fourni 32 c.c., 1 d'azote sous la pression de 768 millimètres et à la température de 9°.

Ce qui correspond à 12.09 p. 100 d'azote. La formule en demande 12.17 p. 100.

Le *nitrate d'isopropyle bromo nitré* constitue un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau.

Sa densité à 10° est égale à 2.134.

b) *Dérivé acétique* ou acétate d'isopropyle bromo-nitr

$$H_3C — CH(C_2H_3O_2) — CHBr(NO_2).$$

Digitized by Google

Il ésulte de l'action de l'anhyd ide acétique à chaud sur l'alcool isopropylique bromo-nitré.

C'est un liquide incolore, huileux, d'une faible odeur acétique, insoluble dans l'eau, d'une densité égale à 1.820 à 11°.

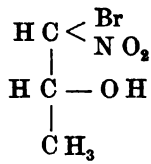
Il bout à 139°—141° sou la pression de 48 millimètres.

Son analyse a donné les résultats suivants.

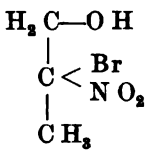
0.3280 gr. de substance ont fourni 16.4 cc. sous la pression de 709 millimètres et à la tempéra ure de 11°.

Ce qui correspond à 6.15 p. 100.

Un isomère de cet *alcool isopropylique* bromo-nitré



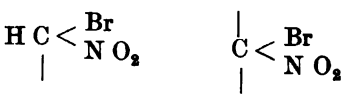
a déjà été signalé par M. L. Henry [1]). C'est l'*alcool propylique primaire* bromo-nitré



qui résulte de la condensation du méthanal $CH_2 = O$ avec l'éthane bromo-nitré aldéhydique $H_3C - CHBr(NO_2)$.

C'est un corps solide, fusible à 42°.

Il se distingue chimiqu ment du produit que j'ai préparé en ce qu'il est dépourvu d> tout pouvoir additionnel vis-à-vis du méthanal. La différence des chaînons bromo-nitrés que renferment ces corps



rend compte de cette différence capitale.

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, t. XXXVI, p. 42; (année 1897).

Digitized by Google

Les alcools bromo-nitrés, éthylique et isopropylique, $(HO)—CH_2—CHBr(NO_2)$ et $CH_3—CH(OH)CHBr(NO_2)$, du chef du composant encore hydrogéné $HC—Br(NO_2)$, doivent encore posséder un pouvoir de condensation égal à 1, vis-à-vis des aldéhydes.

Dans le propanol bromo-nitré, il ne peut être mis en évid nce que par le méthanal $CH_2 = O$; l'éthanal, dont le pouvoir réactionnel cst plus faible, est inerte sur ce composé.

Dans l'éthanol bromo-nitré, au contraire, il s'exerce tout aussi bien vis-à-vis de l'éthanal que vis-à-vis du méthanal.

Un point important que je tiens à faire remarquer, c'est que la réaction du méthanal sur l'isopropanol bromo-nitré et la réaction de l'éthanal sur l'éthanol bromo-nitré

$$CH_3—CH(OH)—CHBr(NO_2) + CH_2 = O,$$
$$(OH)CH_2—CHBr(NO_2) + CH_3—CH = O$$

aboutissent l'une et l'autre à la formation du même produit, en C_4, le *butanediol* 1—3 *bromo nitré* 2—2

$$\begin{array}{l} CH_2—OH \\ | \\ C < \begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix} \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Ces condensations s'opèrent dans les conditions ordinaires sous l'action stimulatrice d'un fragment de carbonate potassique. L'élévation de température qu'elles déterminent est inférieure à celle qui caractérise la première condensation et ne représente guère qu'une vingtaine de degrés.

L butane-diol 1—3 bromo-nitré 2—2 cristallise en beaux cristaux incolores et transparents, insoluble dans l'eau et fusibles à 94°—96° en tube capillaire.

L'analyse de se composé a fourni les chiffres suivants :

a) Composé résultant de $(HO)—CH_2—CH < \begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix} + H_3C—CH = O$.

Digitized by Google

I. 0.4123 gr. de substance ont fourni 0.3701 de bromure d'argent.
II. 0.4052 gr. de substance ont fourni 0.3589 de bromure d'argent; de là on déduit:

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Br p. 100	38.20	37.69	37.38 p. 100.

b) Composé résultant de $H_3C - CH(OH) - CHBr(NO_2) + H_2C = O$.

I. 0.3674 gr. de produit ont fourni 0.3198 gr. de bromure d'argent.
II. 0.4702 gr. de substance ont donné 0.4152 gr. de bromure d'argent.

D'où l'on déduit:

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Br. p. 100	37.04	37.58	37.38 p. 100.

Le bromo-nitro-méthane, comme les paraffines nitrées, jouit de la propriété de se condenser[1]) avec l'acool amyléno-méthylique $H_2C < \begin{matrix} OH \\ N = C_5H_{10} \end{matrix}$, produit d'addition de la pipéridine $C_5H_{10} = NH$ au méthanal.

Il en résulte un beau corps cristallin, incolore, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau et fusible à 49°—51°. Comme ce corps s'altère très rapidement, en devenant brun foncé, il ne m'a pas été possible de l'obtenir dans un état propre à l'analyse et de décider s'il résulte de la réaction d'une ou deux molécules d'alcool amyléno-méthylique sur $H_2C - Br(NO_2)$, et s'il répond à la formule.

$$Br(NO_2)CH - (CH_2 - N(C_5H_{10}))$$

ou

$$Br(NO_2) - C - (CH_2 - N(C_5H_{10}))_2.$$

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie générale de l'Université de Louvain. C'est assez dire tout ce que je dois à MM. les professeurs Louis et Paul Henry. Je me fais un devoir de leur exprimer mes sentiments de vive reconnaissance.

---

[1]) Voir L. Henry, Sur la condensation des alcools alkyl-amido-méthyliques avec les paraffines nitrées. (Bull. de l'Acad. roy de Belgique, 3e série, t. XXXII, p. 33; 1896.

Digitized by Google

Sur divers composés nitrés aliphatiques à fonctions multiples [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY,

Notice préliminaire.

Mes études sur la *solidarité fonctionnelle* et la *volatilité* dans le groupe du carbone m'ont fait désirer connaître des composés carbonés renfermant, dans leur moléculé, en même temps que le groupement $-C-CO_2$, les groupements $>CO$ (aldéhyde ou acétone) ou $-CN$ (nitrile).

J'ai confié à deux de mes élèves la tâche aussi intéressante qu'instructive d'appeler à l'existence des composés de cette sorte.

En attendant que leurs recherches sur cet objet soient terminées, je crois utile de faire connaître, dès à présent, les composés dignes de remarque qu'ils ont réussi à produire.

---

§ I. *Sur la nitro-acétone* $CH_3-CO-CH_2(NO_2)$.

L'*acétone mononitrée* a été obtenue par M. O. de Battice en oxydant l'*alcool nitro-isopropylique* [2]) $CH_3-CH(OH)-CH_2(NO_2)$

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXVI, N°. 8, pp. 149—154, 1898.

[2]) LOUIS HENRY, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér. T. XXIX, p. 834 (année 1895).

Digitized by Google

par le mélange chromique : bichromat[illegible] acide sulfurique étendu.

Comme beaucoup d'autres réactions de cette sorte, si cette opération est aisée, elle n'est guère avantageuse quant à son rendement.

On pouvait croire que l'on serait parvenu à former ce composé dans de meilleures conditions en faisant réagir les dérivés monohaloïdes de l'acétone, et notamment l'*acétone iodée* $CH_3 — CO — CH_2I$, sur le nitrite d'argent $AgNO_2$. Il n'en a pas été ainsi.

La *nitro acétone* $CH_3 — CO — CH_2(NO_2)$ constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur très piquante, provoquant le larmoiement, d'une saveur brûlante, avec un arrière-goût nauséabond, très persistant.

Elle est fort peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et l'alcool.

Sa densité à 14° est égale à 1.070.

Elle bout, sans décomposition, à 152°, sous la pression de 767 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Après quelques instants de contact avec l'eau, elle présente d'une manière prononcée le caractère *acide* ; elle rougit le papier bleu de tournesol et expulse le gaz CO_2 des carbonates alcalins.

Elle ne réagit pas avec le chlorure d'acétyle.

Son insolubilité dans l'eau, son odeur, sa volatillité, l'inertie du chlorure d'acétyle la distinguent nettement de l'alcool *nitro-isopropylique* et témoignent de son individualité.

Sa composition centésimale correspond d'ailleurs à la formule $CH_3 — CO — CH_2(NO_2)$. L'élément caractéristique qu'elle renferme quant à sa quantité est l'*hydrogène* : M. de Battice en a trouvé 4.97 et 4.99 p. 100 ; l'acétone nitrée en renferme 4.85 p. 100, tandis qu'il y en a 6.66 p. 100 dans l'alcool nitro-isopropylique.

J'attirerai l'attention sur trois propriétés de ce corps, les

Digitized by Google

quelles montrent bien ce qui, dans celles-ci est dû à, la coexistence des composants $H_2C(|)-NO_2$ et $>CO$ en un point de la molécule :

1°. L'*odeur piquante*. L'alcool nitro-isopropylique est sensiblement inodore.

2°. Le *caractère acide* nettement accentué. L'alcool nitro-isopropylique, quoique renfermant aussi $H_2C(|)-NO_2$, est inerte sur les carbonates alcalins. Le voisinage de $>CO$ renforce notablement le caractère *basique* du groupement $H_2C(|)-NO_2$.

3°. La *volatilité*. Eb. 152°. L'alcool *nitro-isopropylique* bout, sous la pression de 768 millimètres, à 200°—201°.

La transformation du chaînon *alcool secondaire* $>CH—OH$ en chaînon *acétone* $>C=O$ abaisse donc le point d'ébullition de 48°.

Voici les rapports de volatilité de certains composés, de même nature fonctionnelle, en C_3.

$CH_3-CH(OH)-CH_3$	Éb.	83°	— 27°
$CH_3-CO-CH_3$		56°	
$CH_3-CH(OH)CH_2Cl$	Éb.	127°	— 9°
$CH_3-CO-CH_2Cl$		118°	

Le poids moléculaire de l'alcool nitro-isopropylique est 105. Les alcools secondaires en C_6 ont un poids moléculaire presque identique, 102. Or leur transformation en acétone s'accompagne d'un abaissement beaucoup moindre dans leur point d'ébullition.

$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2CH_3$	Eb.	135°	—12°
$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$		123°	

On voit par là, d'une manière évidente, l'influence volatilisante exercée par l'existence dans la molécule de l'*acétone nitrée* du système $—CO—CH_2(NO_2)$.

Digitized by Google

VOL-17- JCL

Pour déterminer l'étendue du rayon au dedans duquel cette influence se fait sentir, il faudrait pouvoir examiner comment se présente l'homologue supérieur de l'acétone mononitrée, $CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 (NO_2)$.

Il est à espérer que M. de Battice qui s'occupe avec activité des acétones nitrées, parviendra à donner une solution complète à cette question.

---

§ II. — *Sur le nitrile butyrique normal mononitré primaire*

$$CN — CH_2 — CH_2 — CH_2 (NO_2)$$ [1].

Ce corps a été obtenu par M. R. van Melckerbeke en faisant réagir sur le *nitrite d'argent* $AgNO_2$ — le *nitrile butyrique mono-iodé primaire* $CN — CH_2 — CH_2 — CH_2 I$.

Le *nitrile butyrique mononitré primaire* $CN — CH_2 — CH_2 — CH_2 (NO_2)$ constitue un liquide incolore, quelque peu épais, faiblement odorant, d'une saveur piquante, douceâtre.

Il est insoluble dans l'eau ; l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme, les solutions alcalines le dissolvent aisément.

Sa densité à 12° est égale à 1.138.

Il bout à 160° sous la pression de 35 millimètres, à 236° sous la pression ordinaire, mais en subissant une légère décomposition.

J'ai montré précédemment combien est puissante l'influence volatilisante qui résulte de la coexistence en un point des

---

[1]) Au moment où j'écris ces lignes, je reçois le numéro 12 du Bulletin de la Société chimique de Berlin, où M. O. Piloty fait connaître un isomère du nitrile butyrique normal primaire, à savoir le nitrile isobutyrique mononitré, composé solide, cristallin, fus. 35°.

Digitized by Google

molécules carbonées des composants — C N et > C O. On est autorisé à admettre qu'il en doit être ainsi des composants — C N et > C ($N O_2$).

Le point d'ébullition élevé du nitrile butyrique nitré normal et primaire permet de conclure que cette influence volatilisante ne s'exerce plus, ou du moins que très faiblement, à travers le système — $C H_2$ — $C H_2$ — qui sépare les composants — C N et $H_2 C$ — $N O_2$

$C H_3 - C H_2 - C H_2 - C H_3$	Éb.	1°	117°
$C N - C H_2 - C H_2 - C H_3$		118°	
$C H_3 - C H_2 - C H_2 - C H_3$	Éb.	1°	151°
$C H_3 - C H_2 - C H_2 - C H_2 (N O)_2$		152°	
$C N - C H_2 - C H_2 - C H_3$	Éb.	118°	118°
$C N - C H_2 - C H_2 - C H_2 (N O_2)$		236°	
$C H_3 - C H_2 - C H_2 - C H_2 (N O_2)$	Éb.	152°	84°
$C N - C H_2 - C H_2 - C H_2 (N O_2)$		236°	

Les différences 117°—84° et 151°—118°, ou 33°, représentent ce qui tient dans les dérivés nitriles nitrés, à l'existence des groupements — C N et — $C H_2 (N O)_2$ à la place de — $C H_3$.

Ce corps présente les propriétés des nitriles et des dérivés nitrés.

L'action qu'il subit de la part de l'acide chlorhydrique dans l'eau offre un intérêt particulier. Le composant *nitrile* — C N est atteint le premier. Avec l'acide chlorhydrique concentré vers 50°, il se transforme en acide *nitro-butyrique normal* ($N O_2$) $C H_2$— $C H_2$ — $C H_2$ — C O (O H), qui constitue un liquide épais, insoluble dans l'eau. Celui-ci, chauffé à une température plus élevée avec H Cl aq., de même que le nitrile nitré lui-même, se transforme en *acide succinique normal* $C_2 H_4$ — [C O (O H)]$_2$, fus. 185°. Il se forme en même temps du chlorhydrate d'hydroxylamine (H O) $N H_2$. H Cl.

Digitized by Google

M. van Melckebeke s'occupe en même temps de la préparation des nitriles nitrés inférieurs en C_3, etc., et notamment de l'*acéto-nitrile mononitré* $NC-CH_2(NO_2)$, l'isomère de l'acide fulminique ou l'acide fulminique lui-même, composé qui a déjà fait souvent l'objet des recherches des chimistes.

Digitized by Google

405

Appéndice au mémoire sur un appareil pour la mesure de la densité de substances pulvérulentes [1]).

PAR *M.* G. I. W. BREMER.

Un de mes amis a fixé mon attention sur le voluménomètre de Paalzow [2]) et celui de Baumhauer [3]).

A la vérité, ces deux instruments, qui se ressemblent beaucoup, se basent partiellement sur le même principe que l'appareil décrit dan le mémoire susdit.

Si j'avais connu les mémoires de Paalzow et de Baumhauer lors de la rédaction de ma première note, je n'aurais pas manqué de les citer. Cependant la concordance ne va pas très loin. Elle existe seulement en ceci : ces auteurs aussi ont, pour mesurer le volume d'une substance, diminué la pression dans un vase, en augmentant son volume d'une quantité déterminée, une fois quand le vase ne contient que de l'air, et une seconde fois quand il contient la substance, dont on cherche la densité.

Ce principe ne diffère pourtant pas essentiellement de celui, qui forme la base du voluménomètre de Regnault et de Kopp. Il s'agit principalement de l'exécution, de sorte que la mesure se fait assez exactement. Et sous ce rapport je crois que mon appareil surpasse tous les autres.

---

[1]) Ce Recueil T XVII p. 263.
[2]) Wied. Ann. 13. p. 332. 1881 et 14 p. 176.
[3]) Arch. Néerl. 1868. p. 385.

Digitized by Google

En voici les avantages : 1°. Le volume du flacon, qui doit contenir la substance de volume x, peut être choisi en accord avec celui-ci. 2°. L'augmentation de volume, pour diminuer la pression, peut être réglée de telle sorte que l'effet soit maximum.

D'ailleurs il est nécessaire d'employer un cathétomètre pour la mesure des différences de hauteur du mercure, quand on s'efforce de faire des mesures exactes.

Dans ma première note se trouvent encore deux erreurs, que je désire à corriger.

Page 266, ligne 7 en remontant. Au lieu de

$$(V - v)\,H' = (V - x + v)\,(H - h')$$

lisez :

$$(V - x)\,H' = (V - x + v)\,(H' - h)$$

Ligne 2 : Au lieu de : $d = \frac{d}{x}$

lisez : $$d = \frac{p}{x}.$$

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page.

ABERSON (J. H.) Sur l'isomérie de l'acide malique 300

B.

BARENDRECHT (H. P.). Sur la question de l'existence des hydrates de l'alcool 373

BEMMELEN (J. M. VAN). Le coëfficient de partage lors de l'absorption des solutions par les corps solides 372

BOESEKEN (J.). Action des lessives caustiques diluées et concentrées sur l'acide tartrique droit 224

BREMER (G. J. W.). Appareil pour la mesure de la densité de substances pulvérulentes. 263

—— Appendice au mémoire sur un appareil pour la mesure de la densité de substances pulvérentes 405

BREUKELEVEEN (M. VAN). Sur la recherche microchimique du perchlorate dans le nitrate de sodium du Chili 94

BRUYN (C. A. LOBRY DE). Action de l'eau sur l'acroléine bibromée. 259

C.

COHEN (E.). La solubilité et l'équilibre des sels haloïdes de l'argent dans quelques solutions 368

D.

DERNONCOURT (A). Voyez: KRUTWIG (JEAN) et DERNONCOURT (A).

DORP (W. A. VAN). Voyez: HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN).

Digitized by Google

E.

Page.
ERP (H. VAN). Les efflorescences salines des murs 296

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et UMBGROVE (H.). L'action de l'acide sulfurique sur les nitramines aliphatiques et sur leurs isomères 287
—— Voyez : UMBGROVE (H.) et FRANCHIMONT (A. P. N.).

H.

HENRY (L.). Sur divers composés nitrés aliphatiques 1
—— Sur divers composés nitrés aliphatiques à fonctions multiples . . . . . , ... 399
HOFF (J. H. VAN 'T). Sur la loi de dilution des sels 370
HOITSEMA (C.). L'équilibre dans le système $HgO - SO_3 - H_2O$ 310
HOLLEMAN (A. F.). Sur la transformation réciproque des acides tartrique droit, racémique et tartrique inactif (antitartrique). 66
—— Etudes sur les acides nitrobenzoïques 247
—— Deuxième mémoire 329
—— Troisième mémoire 335
—— Sur l'influence des alcalis sur quelques acides actifs . . 323
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). L'action de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique sur quelques phénylimides d'acides bibasiques 197

K.

KRUTWIG (JEAN) et DERNONCOURT (A.). De l'influence exercée par la température et certains oxydes métalliques sur la production de sulfate de sodium dans la réaction de l'anhydride sulfureux, de l'air et du sel marin 349

L.

LEENT (F. H. VAN). Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe du fer. 86

M.

MAAS (JOSEPH). Recherches sur les alcools nitrés 384

Digitized by Google

Page.
MIJERS (J.). Recherches sur le nature des parois sémiperméables 177
MULDER (E.). Sur un peroxy-azotate d'argent et un bioxyde d'argent (Quatrième mémoire). . . . . , ... 129

P.

PAUWELS (S. J.). Sur quelques dérivés du nitro-propane primaire. 27

S.

SCHOONJANS (A.). Sur l'éther anisoyl-acétyl-acétique et ses dérivés 238
SCHUYTEN (C.). Sur les dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine 240
SHAW (A.). Sur les matières colorantes, à base de fer, des terrains de sédiment et sur l'origine probable des roches rouges 202
—— Note sur un oxyde de fer tétrahydraté 222
—— Sur la cause de l'absence de coloration de certaines eaux limpides naturelles. 359
STEINLEN (R.). Sur quelques éthers des acides monochlor- et monobromacétiques 242
STORTENBEKER (W.). Notice biographique sur Jean Guillaume Reigers 102
SWARTS (FRÉD.). Sur quelques dérivés fluobromés en C_2. . . 231

T.

TAVERNE (H. J.). Sur la nitration du benzoate méthylique et sur l'éther méthylique de l'acide orthonitrobenzoïque . . . 96
—— Sur la séparation des acides ortho- et métanitrobenzoïque 100
—— L'action de l'acide azotique réel à la température ordinaire sur quelques amides aromatiques. 190

U.

UMBGROVE (H.) et FRANCHIMONT (A. P. N.). La propylenitramine, quelques-uns de ses dérivés alkyliques et leurs isoméres, et l'existence probable d'une nouvelle classe d'isomères des nitramines neutres 270
—— Voyez: FRANCHIMONT (A. P. N.) et UMBGROVE (H.).

Digitized by Google

V.

Page

VANDEVELDE (A. J. J.). Recherches sur la décomposition des combinaisons halogénées organiques sous l'influence de l'ébullition prolongée 243

VISSER (L. E. O. DE). Les points de solidification des acides stéarique et palmitique purs et de leurs mélanges 182

—— Appendice à ce mémoire 346

W.

WARNER (W. L. A.). Sur le dosage des pentosanes 377

Digitized by Google

TABLE ANALTIYQUE DES MATIÈRES.

A.

Acides actifs. Sur l'influence des alcalis sur quelques acider actifs. A. F. Holleman. p. 323—328. I. Acide phénylglycolique droit p. 323. II. Acide mucique p. 325. III. Acide saccharique p. 326. IV. Acides camphorique et quinique p. 327.

Acide antitartrique. A. F. Holleman. p. 66 et s.

Acide azotique. Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe du fer. F. H. van Leent. p. 86—93.

—— L'action de l'acide azotique réel à la température ordinaire sur quelques amides aromatiques. H. J. Taverne. p. 190—196. I. Action de l'acide azotique réel sur la benzamide, la méthyl- et diméthylbenzamide et sur leurs dérivés métanitrés p. 191. II. Action de l'acide azotique réel sur les amides, méthyl- et diméthylamides des acides phényl- et paranitrophénylacétique p. 193. III. Action de l'acide azotique réel sur les amides, méthyl- et diméthylamides des acides phényle- et paranitrophénylepropionique p. 195.

Acide camphorique. A. F. Holleman. p. 327.

Acide chlorhydrique méthylalcoolique. L'action de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique sur quelques phénylimides d'acides bibasiques. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 197—201.

Acide maléinophénylamidoïque éther méthylique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 198.

Acide malique. Sus l'isomérie de l'acide milique. J. H. Aberson. p. 300—310.

Digitized by Google

Acide monochlorsuccinphénylamidoïque éther méthylique S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 201.

Acide mucique. A. F. Holleman. p. 325.

Acides nitrobenzoïques. Sur la séparation des acides ortho- et métanitrobenzoïque. H. J. Taverne. p. 100—101.

Acides nitrobenzoïques. Etudes sur les acides nitrobenzoïques. A. F. Holleman. p. 247—248. Deuxième mémoire p. 329—334. Troisième mémoire p. 335—345.

Acide palmitique. L. E. O. de Visser. p. 182 et 185.

Acide phénylacétique. Action de l'acide azotique sur l'amide méthyl- et diméthylamide. H. J. Taverne. p. 193.

Acide phénylglycolique droit. A. F. Holleman. p. 323.

Acide phénylpropionique. Action de l'acide azotique sur l'amide méthyl- et diméthylamide. H. J. Taverne. p. 195.

Acide quinique. A. F. Holleman. p. 327.

Acide racémique. A. F. Holleman. p. 66 et s.

Acide saccharique. A. F. Holleman. p. 326.

Acide stéarique et palmitique. Les points de solidification des acides stéarique et palmitique purs et de leurs mélanges. L. E. O. de Visser. p. 182—189. Appendice à ce mémoire par le même auteur. p. 346—348.

Acide succinphénylamidoïque éther méthylique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 200.

Acide sulfurique. Action de l'acide sulfurique sur les nitramines aliphatiques et sur leurs isomères. A. P. N. Franchimont et H. Umbgrove. p. 287—245.

Acides tartriques. Sur la transformation réciproque des acides tartriques droits, racémique et tartrique inactif (antitartrique). A. F. Holleman. p. 66—86. Méthode microchimique pour l'analyse quantitative d'un mélange des trois acides (en commun avec M. Boeseken). p. 69. Méthode d'analyse quantitative d'un mélange des acides tartrique droit, cacémique et antitartrique (en commun avec M. Boeseken). p. 73. Etude systématique des transformations de l'acide tartrique droit, de l'acide racémique et de l'acide antitartrique sous l'influence de l'acide chlorhydrique p. 75. Transformation des acides tartrique, racémique et antitartrique sous l'influence d'hydroxylions (soude caustique) d. 79. Considérations théoriques p. 83.

—— Action des lessives caustiques diluées et concentrées sur l'acide tartrique droit. J. Boeseken. p. 234—230.

Digitized by Google

Acroléine bibromée. Action de l'eau sur l'acroléine bibromée. C. A. Lobry de Bruyn. p. 259—262.

Alcool amylique nitré bi-secondaire. S. J. Pauwels. p. 42.

Alcool butylique normal primaire chloro-nitré. S. J. Pauwels. p. 47.

Alcool butylique normal primaire nitro secondaire. S. J. Pauwels. p. 32.

Alcools nitrés. Recherches sur les alcools nitrés. Joseph Maas. p. 384—398. Sur les dérivés du bromo-nitrométhane $H_2C—Br(NO_2)$ p. 384. Ière partie. Condensation du bromo-nitrométhane avec le méthanal $H_2C=O$ p. 386. IIième partie. Condensation du bromo-nitrométhane avec l'éthanal p. 393.

Amides aromatiques. L'action de l'acide azotique réel à la température ordinaire sur quelques amides aromatiques. H. J. Taverne. p. 190—196.

Antipyrine. Sur les dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine. C. Schuyten. p. 240—242.

Argent. La solubilité et l'équilibre des sels haloïdes de l'argent dans quelques solutions. E. Cohen. p. 368—370.

B.

Benzamide. Action de l'acide azotique. H. J. Taverne. p. 191.

Benzoate méthylique nitration. H. J. Taverne. p. 96 et s.

Bioxyde d'argent. Sur le peroxy-azotate d'argent et un bioxyde d'argent. (Quatrième mémoire). E. Mulder. p. 129—176.

C.

Chloro-nitro-éthane aldéhydique. L. Henry. p. 11.

Chloro-nitro-éthane biprimaire. L. Henry. p. 12.

Chloro-nitro-isobutane aldéhydique. A. Shaw. p. 52.

β-chloro-nitro-isobutylcarbinol. A. Shaw. p. 63.

Chloro-nitro-isopentane. A. Shaw. p. 58.

Chloro-nitro-isopentanol. A. Shaw. p. 63.

Chloro-nitro-isopropane acétonique 2. 2. L. Henry. p. 17.

Chloro-nitro-propane. S. J. Pauwels. p. 45.

Chloro-nitro-propane 1. 2. L. Henry p. 15.

Chloro-nitro-propane biprimaire discontinu. L Henry. p. 16.

Coëfficient de partage. Le coëfficient de partage lors de l'absorp-

Digitized by Google

tion des solutions par les corps solides. J. M. van Bemmelen. p. 372—373.

Coloration de l'eau. Sur la cause de l'absence de coloration de certaines eaux limpides naturelles. W. Spring. p. 359—367.

Combinaisons halogénées organiques. Recherches sur la décomposition des combinaisons halogénées organiques sous l'influence de l'ébullitiou prolongée. A. J. J. Vandevelde. p. 243—246.

Composés nitrés. Sur divers composés nitrés aliphatiques à fonctions multiples. Louis Henry. p. 399—404. Notice préliminaire p. 399. I. Sur la nitro-acétone p. 399. II. Sur le nitrile butyrique normal mononitré primaire p. 402.

D.

Densité. Appareil pour la mesure de la densité de substances pulvérulentes. G. J. W. Bremer. p. 263—269.

—— Appendice à ce mémoire, par le même auteur. p. 405—406.

Dérivés fluobromés. Sur quelques dérivés fluobromés en C_2. Fréd. Swarts. p. 231—237.

Diméthylbenzamide action de l'acide azotique. H. J. Taverne. p. 193.

Dipropyle dinitro-oxamide. H. Umbgrove et A. P. N. Franchimont. p. 271.

E.

Eaux naturelles coloration. W. Spring. p. 359.

Efflorescences salines. Les efflorescences salines des murs. H. van Erp. p. 296—299.

Equilibre. L'équilibre dans le système $HgO—SO_3—H_2O$. C. Hoitsema. p. 310—321.

Etain. Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe du fer. F. H. van Leent. p. 86—93.

Ethanoate (1) de nitro (2) butyle. S. J. Pauwels. p. 41.

Ether anisoyl-acétyle-acétique. Sur l'éther anisoyl-acétyl-acétique et ses dérivés. A. Schoonjans. 238—240.

Ethers des acides monochlor- et monobromacétiques. Sur quelques éthers des acides monochlor et monobromacétiques. R. Steinlen. p. 242—293.

Ethylepropylenitramine. H. Umbgrove et A. P. N. Franchimont. p. 274.

Digitized by Google

G.

Glycol éthyl-propylique bi-primaire mononitré tertiaire. S. J. Pauwels. p. 37.

Glycol hexylénique tertiaire mononitré. A. Shaw. p. 59.

H.

Hydrates d'alcool. Sur la question de l'existence des hydrates d'alcool. H. P. Barendrecht. p. 373—375.

I.

Iso-éthylepropylenitramine. H. Umbgrove et A. P. N. Franchimont. p. 277.

Iso-hexanal mononitré. A. Shaw. p. 62.

Iso-propyléthylenitramine. Hl Umbgrove et A. P. N. Franchimont. p. 281.

L.

Loi de dilution. Sur la loi de dilution des sels. J. H. van 't Hoff. p. 370—372.

M.

Matières colorantes. Sur les matières colorantes, à base de fer, des terrains de sédiments et sur l'origine probable des roches rouges. W. Spring. p. 202—221. Position du problème p. 203. Recherches antérieures p. 205. Recherches nouvelles. 1°. Constitution des roches rouges et des roches vertes du terrain dévonien p. 207. 2°. Constitution des roches et des terrains jaunes p. 210. 3° Essais de déshydratation, par voie humide, de composés hydratés du fer p. 211. 4°. Essais de déshydratation par compression p. 213. 5°. Autres essais p. 215. 6°. Silicate ferreux p. 216. 7°. Conclusions p. 216.

Métanitrobenzamide. Action de l'acide azotique. H. J. Taverne. p. 192.

Métanitrobenzométhylamide et diméthylamide. Action de l'acide azotique. H. J. Taverne. p. 193.

Méthylbenzamide. Action de l'acide azotique. H. J. Taverne. p. 191.

Méthyl 2 chloro 3 nitro 3 butanol. A. Shaw. p. 63.

Méthyl 2 chloro 3 nitro 3 propane. A. Shaw. p. 52.

Digitized by Google

Méthyl 2 nitro 3 butanol 4. A. Shaw. p. 54.
Méthyl 2 nitro 3 butyléthanoate 4. A. Shaw. p. 58.
Méthyl 2 nitro 3 butylnitrate 4. A. Shaw. p. 59.
Méthyl 2 nitro 3 méthylolbutanol 4. A. Shaw. p. 60.
Méthyle 2 nitro 3 pentanol 4. A. Shaw. p. 62.
Méthylol 2 nitro 2 butanol 1. S. J. Pauwels. p. 37.

N.

Nitrate 1 de nitro 2 butyle. S. J. Pauwels. p. 40.
Nitrate de sodium. Voyey: Perchlorate.
Nitration. Sur la nitration du benzoate méthylique et sur l'éther méthylique de l'acide orthonitrobenzoïque. H. J. Taverne. p. 96—99.
Nitrés aliphatiques. Sur divers composés nitres aliphatiques. L. Henry. p. 1—26. I. Sur le nitro-éthanol biprimaire p. 1. II. Sur le nitro-propylène allylique p. 6. III. Sur les nitro-paraffines chlorées en C_2 et C_3 p. 9.
Nitrile butyrique normal mononitré primaire. L. Henry. p. 402.
Nitro-acétone. L. Henry. p. 399.
Nitro 2 butanol 1. S. J. Pauwels. p. 32.
Nitro 2 chloro 1 butane. S. J. Pauwels. p. 38.
Nitro 2 chloro 2 butanol. S. J. Pauwels. p. 47.
Nitro-éthanol biprimaire. L. Henry. p. 1.
β-nitro-isoamylacétate. A. Shaw. p. 58.
Nitro-isoamylnitrate. A. Shaw. p. 59.
Nitro-isobutane primaire. Sur les dérivés du nitro isobutane primaire. A. Shaw. p. 50—65. A. Condensation avec une molécule de méthanal p. 54. B. Condensation du nitro-isobutane primaire avec deux molécules de méthanal p. 59. C. Condensation du nitro-isobutane avec l'éthanal p. 61. D. Condensation du chloro-nitro-isobutane p. 62. E. Condensation de l'acroléine avec le nitro-méthane p. 64.
β-Nitro-isobutylcarbinol. A. Shaw. p. 54.
Nitro-paraffines chlorés. L. Henry. p. 6.
Nitro 3 pentanol 2. S. J. Pauwels. p. 42.
Nitropropane primaire. Sur quelques dérivés du nitro-propane primaire. S. J. Pauwels. p. 27—49. A. Nitro-propane primaire p. 28. B. Action des aldéhydes sur le nitro-propane primaire.

Digitized by Google

p. 31. C. Action de l'alcool amyléno-méthylique pipéridique p. 44. D. Action du chlore sur le nitro-propane p. 45. E. Action du méthanal sur le chloro-nitro-propane p. 47.

Nitro-propane primaire tétrachloré. L Henry. p. 18.

Nitro-propylène allylique. L. Henry. p. 16.

O.

Orthonitrobenzoate méthylique. H. J. Taverne. p. 96 et s.

Oxyde de fer tétrahydraté. Sur un oxyde de fer tétrahydraté. W. Spring. p. 222—223.

P.

Parois sémiperméables. Recherches sur la nature des parois sémiperméables. J. Mijers. p. 177—181.

Pentosane. Sur le dosage des pentosanes. W. L. A. Warnier. p. 377—383.

Perchlorate de sodium. Sur la recherche microchimique du perchlorate dans le nitrate de sodium du Chili. M. van Breukeleveen. p. 94—96.

Peroxy-azotate d'argent. Sur le peroxy-azotate d'argent et un bioxyde d'argent. (Quatrième mémoire). E. Mulder. p. 129—176.

Phénylimides d'acides bibasiques. L'action de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique sur quelques phénylimides d'acides bibasiques. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 197—201.

Propylenitramine. La propylenitramine, quelques-uns de ses dérivés alkyliques et leurs isomères, et l'existence probable d'une nouvelle classe d'isomères des nitramines neutres. H. Umbgrove et A. P. N. Franchimont. p. 270—286.

R.

Retgers. Notice biographique sur Jean Guillaume Retgers p. 102—127.

S.

Sulfate de sodium. De l'influence exercée par la température et certains oxydes métalliques sur la production de sulfate de sodium dans la réaction de l'anhydride sulfureux, de l'eau et du sel marin. Jean Krutwig et Dernoncourt. p. 349—358.

Digitized by Google

7

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.
A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.
Please return promptly.

Digitized by Google

Digitized by Google